



Departament of Applied Physical Chemistry

**Development and Application of New Copper-
Chloride Electrolytes in Redox Flow Battery
Systems**

Desarrollo y Aplicación de Nuevos Electrolitos de Cloruro de
Cobre en Baterías de Flujo Redox

DOCTORAL THESIS

Laura Sanz Rubio

2014

Summary

Due to their superior advantages in terms of energy density, suitability for transport applications and lower cost, fossil fuels are currently the most widespread power sources used for energy supply around the world. Unfortunately, the world resources of oil, gas and coal are finite while their employment generates large amounts of greenhouse emissions. Therefore, their use is restricted nowadays in many countries, regarding reducing the carbon footprint and their severe environmental impact. The increase in electricity demand expected for the coming decades presents a big challenge for the energy sector, which may look for new ways of using energy wisely and find balance in the fuels that can be employed for electricity production, reducing the dependence from fossil fuels.

Governments around the world provide incentives to expand power generation from renewable sources such as wind and solar. However, renewable energy has its own problems, especially with the unpredictable nature of the supplies and the still high cost of the infrastructures. The integration of energy storage systems with renewable power generators may overcome the problem of the intermittency of the power supplies. Therefore, the development of safer and more efficient energy storage technologies at reasonable cost is actually one of the key factors involved in the success of these renewable power sources in a near future.

The electrochemical energy storage in advanced batteries is one of the most promising alternatives for energy storage, since these devices provide among the highest efficiencies, because the conversion into electricity is direct. Within the wide variety of electrochemical devices for energy storage, redox flow batteries (RFBs) are one of the best options for massive storage due to their higher capacity in comparison with other battery technologies. RFBs employ two soluble redox couples at high concentrations in aqueous or organic media which are stored in two external tanks and

pumped into an electrochemical reactor, where one of the species of the redox couple is transformed into the other, storing or delivering electrons depending upon either charging or discharging the device. The reactor is composed by a stack of two-electrode cells. The two electrodes are typically composed of graphite or carbon felts. These electrodes are separated by an ionic exchange membrane, typically Nafion membranes, to avoid mixing the positive and negative half-cell electrolytes. Meanwhile, they can be designed for several applications at different scales, since the energy and power are decoupled in these systems.

Many types of RFB have been widely explored since the first appearance of the Fe/Cr flow cell in 1973, including also hybrid systems and chemically regenerative redox fuel cells. However, the concept of the all-vanadium RFB system (VRB) was first proposed in 1984 and it is, currently, the most developed technology in the field of flow batteries. This system utilizes concentrations of vanadium between 1 and 2 M in sulfuric acid in both half-cells, providing energy densities around 25 Wh/kg. A well-recognized advantage that makes the VRB stand out among other redox chemistries is the reduced crossover contamination ascribed to employing four different oxidation states of the same vanadium element as the two redox couples. The all-vanadium (VRB), Fe/Cr, Polysulfide Bromide (PSB) and the Zn/Br are currently the most developed RFB systems, which have come close to full scale commercialization stage. However, their cost is still too high for the broad market penetration of RFBs and therefore, the investigation of new materials and the employment of alternative chemistries is mandatory at this point, in order to achieve further development and finally, the successful commercialization of these systems.

In the present work, the electrochemical energy storage in RFBs is the main topic of research. In order to overcome the high costs of manufacture and make them competitive, the application of new redox couples and the use of less expensive materials are addressed. Firstly, the characterization of the physical properties such as the solubility, density, viscosity and conductivity of the solutions, and the influence of

the supporting electrolyte in the electrochemical performance of the Cu(II)/Cu(I) redox couple have been investigated, regarding optimizing their application in RFB technologies. Additionally, the main variables affecting the performance and stability of copper-chloride electrolytes such as the total copper and chloride concentrations, the temperature or the state of charge have been identified and controlled. According to this, the electrochemical performance and reversibility of copper chloro-complexes in aqueous media has been studied by cyclic voltammetry, at high concentrations in copper (1-3M).

Once the electrochemical performance and the physical properties of the electrolytes were characterized and optimized, copper-chloride aqueous solutions have been applied in different RFB configurations. The first option was to combine the positive Cu(II)/Cu(I) and the negative V(III)/V(II) redox couple in HCl media, in the Cu/V RFB, where all the species were soluble. The concentration of electroactive species was limited to 2M in both copper and vanadium electrolytes, regarding maintaining the stability in solution of all the species, especially the V(III)/V(II) redox couple, at room temperature.

The performance of the Cu/V RFB has been studied using different separators, starting with the most widely employed in RFBs technologies such as Nafion and anionic exchange membranes (Selecion AMV and Fumasep FAB). In order to reduce the manufacturing costs of these batteries, other alternatives, which present significantly lower cost, such as polymeric separators (Daramic) have been also explored. The open circuit potential of the system was 0.8 V, independently of the membrane used. The Cu/V system showed energy and voltage efficiencies as high as 70% at 5 mA/cm² using Fumasep FAB membranes and slightly lower values using Nafion 117, due to a decrease in the coulombic efficiency. The low energy efficiencies observed at this preliminary stage, were mainly attributed to the mixture of the electrolytes across the different separators and to the unbalance in the state of charge of the electrolytes. The presence of vanadium ions in the positive half-cell and copper ions in the negative

half-cell led to undesired side reactions at both electrodes, which affected the potential of the electrodes and decreased the observed voltage and coulombic efficiencies throughout the cycling stability tests. Further development in the design of the cell and the optimization of the composition of the electrolytes and the operational parameters, are then required for the improvement of the performance Cu/V RFB system.

Secondly, copper-chloride electrolytes were used in a hybrid configuration in the novel aqueous all-copper RFB, where the three oxidation states of copper are employed to store and deliver electricity within the cell. Therefore, the positive electrolyte is composed by mixtures of Cu(II) and Cu(I) complexes and the negative electrolyte only contains cuprous species which are electrodeposited during charge and redissolved during discharge. Cyclic voltammetry measurements showed that the kinetics of these couples is impressive at graphite electrodes, thus, no catalysts were employed in this system.

Moreover, the employment of copper in both half cells provides significant practical advantages since the effect of the crossover of species is minimized, allowing the application of simple polymeric separators (Amersil S10) instead of ionic exchange membranes. The observed open circuit potential of the all-copper RFB was around 0.6V using Amersil S10 composite separators. However, the high solubility of the copper electrolytes (3M) may balance the energy density values, which are close to 20 Wh/L. The efficiencies of this system were evaluated under different operational parameters such as temperature and flow rate conditions in a wide range of current densities, indicating a strong influence of these variables in the overpotentials observed on charge, and specially, on discharge. The system could be operated at 60 °C with an energy efficiency of 93, 86 and 74% at 5, 10 and 20 mA/cm² respectively. Slightly lower values, around 60% at 20 mA/cm², were found at 40°C. The degradation of the system was also investigated at 40 and 60°C, in order to evaluate the effect of the temperature in the performance of the materials (separators) and in the electrodeposition process throughout the operation of the battery.

The efficiencies of the electrodeposition process were studied separately by using rotating disk electrode techniques at different temperatures and the results indicated that the loss in coulombic efficiency can be attributed to two main reasons; the incomplete stripping of copper deposits during discharge and the crossover of cupric species from the positive half-cell, since hydrogen or chlorine evolution are completely avoided within this system. The electrodeposition of copper was also studied using metallic substrates instead of graphite in the flow cell reactor, showing an improved performance in terms of coulombic efficiency. The structure and grain size of the deposits grown over metallic substrates such as titanium or stainless steel were completely different to those observed previously using graphite electrodes, confirming the influence of the morphology of the deposits in the observed performance of the battery.

Finally, an initial approach to the technological and economical potential of the Cu/V and the all-copper systems proposed in this work is presented. The Cu/V RFB did not seem to be a cost-effective alternative compared to the VRB or the Fe/V (IVB) in this preliminary stage of development; thus the employment of improved electrode materials and cheaper separators is needed, in order to enhance performance and cost. Although the performance of the all-copper RFB must be also optimized, the simple operation of this system would effectively afford an important reduction of manufacturing and operating costs with respect to other commercial RFB systems, such as the VRB or the Zn/Br.

Some of the techniques and procedures developed and performed in the present investigation represent a simple methodology for the first evaluation and characterization of new chemistries with potential application in RFBs and their performance in real flow cells at laboratory scale. Applying the methodology discussed here, the electrochemistry of copper-chloride complexes and the physical properties of the electrolytes have been evaluated and optimized for their use in different configurations of RFBs, confirming the proof of concept of new flow battery

systems based on copper. However, this methodology could be applied to study the performance of other chemistries as well, both in aqueous and organic media.

The results shown here are of a preliminary nature and as mentioned, the RFBs proposed must be further developed in order to achieve the target values of energy and power densities required for their practical application. However, valuable information about the electrochemical behavior of copper complexes and some initial parameters for the operation of these RFBs are presented. Lastly, some recommendations for the future improvement and optimization of the RFB systems discussed here are also addressed

Resumen

Debido a sus superiores prestaciones en términos de densidad de energía, aplicabilidad en el transporte y precio, los combustibles fósiles siguen siendo actualmente la fuente de energía utilizada por excelencia en todo el mundo. Lamentablemente, las reservas mundiales de crudo, carbón y gas no son inagotables y además su utilización produce ingentes emisiones de gases de efecto invernadero. Por tanto, hoy en día, su uso se ha visto restringido en muchos países con el objetivo de reducir el severo impacto ambiental que acarrea su utilización. Por tanto, el aumento en la demanda de electricidad esperado para las próximas décadas representa un gran reto para el sector de la energía, que deberá desarrollar nuevas estrategias para la sostenibilidad del consumo energético y para la producción de energía a partir de fuentes alternativas, con el objetivo de reducir la dependencia de los combustibles fósiles en dicho sector.

Muchos gobiernos han desarrollado políticas de incentivos para expandir la aplicación de fuentes de origen renovable como la solar o la eólica. Sin embargo, este tipo de tecnologías presentan todavía grandes problemas relacionados con la naturaleza impredecible de su generación y con los elevados costes de las infraestructuras. La integración de sistemas de almacenamiento de energía en plantas de generación renovable podría resolver el problema de la intermitencia en los perfiles de generación de estos sistemas. Por tanto, el desarrollo de sistemas de almacenamiento eficientes y seguros a un coste razonable, se presenta como una de las claves para el éxito de las tecnologías de generación de origen renovable en un futuro próximo.

El almacenamiento de energía en baterías avanzadas es una opción muy prometedora, ya que este tipo de dispositivos proporcionan altas eficiencias debido a que la conversión de energía en electricidad es directa. Dentro de la amplia variedad de dispositivos de almacenamiento electroquímico, las baterías de flujo redox (RFBs, por

sus siglas en inglés) son una alternativa muy interesante, debido a su superior capacidad para el almacenamiento de energía, en comparación con otras baterías.

Las baterías de flujo utilizan dos pares redox solubles en altas concentraciones en medio acuoso u orgánico, que son almacenados en dos anques exteriores a la celda de reacción. Los electrolitos se bombean al interior del reactor electroquímico, donde tiene la conversión de una de las especies del par en la otra mediante un intercambio de electrones, almacenando o liberando energía en función de si el ciclo es de carga o de descarga. El reactor se compone de un stack de celdas de dos electrodos, que generalmente son de algún material carbonoso, separados por una membrana de intercambio iónico, típicamente Nafion, para evitar la mezcla de los electrolitos en el interior de la celda. La densidad de potencia viene determinada por el área de electrodo, que se puede relacionar con el número de celdas, mientras que la densidad de energía depende de la concentración y el volumen de los electrolitos. Por tanto, una ventaja importante es que presentan gran versatilidad en su diseño, permitiendo construir baterías de flujo para muy diversas aplicaciones.

Muchos tipos de RFBs han sido desarrollados desde la primera aparición del sistema Fe/Cr en 1973, incluyendo sistemas híbridos y pilas de combustible regenerativas. Uno de los sistemas más desarrollados en la actualidad, el todo-vanadio (VRB), inicialmente propuesto en 1984, utiliza concentraciones de vanadio entre 1 y 2M en ácido sulfúrico en ambas semiceldas y proporciona valores de densidad de energía en torno a 25 Wh/Kg. Una importante ventaja que permite al sistema VRB posicionarse frente a otros es que la mezcla de electrolitos se ve reducida gracias a la utilización del mismo elemento, con cuatro estados de oxidación distintos, en ambas semiceldas. A pesar de las grandes ventajas que presentan las RFBs, solo los sistemas Fe/Cr, todo-vanadio (VRB), Zn/Br y sodio-polisulfuro (PSB) han llegado a la etapa de comercialización debido a sus altos costes de fabricación y operación. Por tanto, es necesaria la investigación de nuevos materiales y químicas alternativas, basadas en

materiales más abundantes y menos tóxicos, para permitir la introducción de estos dispositivos en el mercado energético.

En el presente estudio, el almacenamiento de energía en RFBs es el principal tema de investigación. Con el objetivo de reducir los altos costes de fabricación de estos dispositivos, se ha propuesto la aplicación de nuevos pares redox y de materiales de menor coste a los utilizados en los actuales sistemas de vanadio. En primer lugar se han estudiado las propiedades físico-químicas de los electrolitos; como la solubilidad, la densidad, la viscosidad y la conductividad, y además la influencia del electrolito soporte en la actividad redox del par Cu(II)/Cu(I) ha sido investigadas, a fin de poder optimizar la composición de los electrolitos para su aplicación práctica en celdas de flujo. También se han identificado las principales variables que afectan al comportamiento y a la estabilidad de los electrolitos; como la concentración total de cobre y de cloruros en la disolución, la temperatura o el estado de carga.

A continuación se ha evaluado el comportamiento electroquímico de los pares redox objeto de estudio. La reversibilidad de distintos electrolitos basados en cloro-complejos de cobre se ha determinado mediante voltametría cíclica, a altas concentraciones en cobre, entre 1 y 3M. Una vez se determinaron y optimizaron las propiedades físicas y electroquímicas de los electrolitos de cobre, éstos se aplicaron en dos configuraciones de batería de flujo distintas. La primera opción fue la combinación del par Cu(II)/Cu(I) , en la semicelda positiva, con el par V(III)/V(II) , en la semicelda negativa, en medio HCl. En este sistema, el Cu/V, todas las especies son solubles. La concentración de especies electroactivas se limitó a 2M en ambos electrolitos para mantener la estabilidad en disolución de todas las especies a temperatura ambiente, especialmente las del par V(III)/V(II) .

El comportamiento de la batería Cu/V se ha estudiado utilizando diferentes separadores, comenzando por los más utilizados en estos sistemas como Nafion y membranas de intercambio aniónico (Selemion AMV, Fumasep FAB). Con el objetivo

de explorar opciones más baratas y poder reducir en mayor medida los costes del sistema, también se ha investigado la aplicación de separadores de tipo polimérico (Daramic). El potencial de circuito abierto del sistema Cu/V era de 0.8V, independientemente del separador utilizado, y mostró eficiencias energéticas y de voltaje del orden del 70% a 5 mA/cm^2 utilizando membranas Fumasep FAB, y algo menores utilizando membranas Nafion 117, debido a que la eficiencia coulombica observada en este caso era menor. Las bajas eficiencias obtenidas se han atribuido principalmente a la mezcla de electrolitos a través de los distintos separadores estudiados. La presencia de iones de vanadio, en la semicelda positiva, y de cobre en la semicelda negativa provocó la aparición de reacciones secundarias indeseadas y alteró el potencial en ambos electrodos, disminuyendo las eficiencias de voltaje y las eficiencias coulombicas observadas a lo largo de los ensayos de estabilidad realizados. La modificación del diseño del reactor y la optimización de la composición de los electrolitos y de las condiciones de operación podrían mejorar considerablemente los resultados obtenidos en esta etapa preliminar en el desarrollo del sistema Cu/V.

En segundo lugar, los electrolitos de cobre en medio acuoso fueron aplicados en una configuración híbrida, el sistema todo-cobre, donde los tres estados de oxidación del cobre se emplean para almacenar y liberar energía dentro de la celda. Por tanto, el electrolito positivo contiene el par redox Cu(II)/Cu(I), mientras que el electrolito negativo contiene únicamente especies cuprosas, que son reducidas a Cu^0 durante la etapa de carga, para su posterior redisolución durante la etapa de descarga. Estudios voltamétricos mostraron cinéticas rápidas de estos pares redox sobre electrodos de grafito, por tanto, no se han utilizado catalizadores durante la realización de este estudio. Además, el empleo del mismo elemento en ambas semiceldas permitió reducir el efecto del crossover y la utilización de simples separadores poliméricos (Amersil S10) en lugar de membranas de intercambio iónico. El potencial de circuito abierto observado en el sistema todo-cobre fue de 0.6V utilizando Amersil S10 como separador. Sin embargo, la elevada solubilidad del cobre (3M) permitiría balancear el

valor de densidad de energía de este sistema, el cual se aproxima a 20 Wh/L. Las eficiencias de este sistema se evaluaron variando parámetros de operación como la temperatura o el caudal de electrolito en un amplio rango de densidades de corriente, indicando la fuerte relación entre los sobrepotenciales y la eficiencia energética y dichas variables. El sistema se operó a 60°C con eficiencias energéticas del 93, 86 y 74% a 5, 10 y 20 mA/cm² respectivamente. A 40°C, la eficiencia energética observada fue algo menor, en torno al 60% a 20 mA/cm². La degradación del sistema se investigó también a 40 y 60°C, para evaluar el efecto de la temperatura en la estabilidad de los materiales (separadores) y del proceso de electrodeposición a lo largo de la operación de la batería.

Las eficiencias del proceso de electrodeposición se estudiaron por separado aplicando técnicas de electrodo rotatorio a diferentes temperaturas y los resultados indicaron que la pérdida de eficiencia coulombica se puede atribuir a dos razones principales; la incompleta redisolución de los depósitos y al cruce de iones cuprosos desde la semicelda positiva, ya que no se observó evolución de hidrógeno o cloro dentro del sistema. La electrodeposición de cobre fue evaluada además utilizando distintos sustratos metálicos en lugar de grafito, mostrando una mejora en términos de eficiencia coulombica con respecto a éste. La estructura y el tamaño de grano de los depósitos formados sobre acero o titanio son completamente diferentes, indicando la influencia de la morfología de los depósitos en el comportamiento de la batería.

Finalmente, se ha realizado análisis preliminar del potencial tecnológico y económico de los sistemas Cu/V y todo-cobre propuestos en este trabajo. La batería Cu/V no resultó ser una alternativa viable en cuanto a costes comparada con los sistemas VRB y Fe/V (IVB), en esta primera etapa de desarrollo de este sistema. Por tanto, se necesita la investigación de nuevos materiales electródicos y de separadores de bajo coste, con el objetivo de mejorar las prestaciones y reducir los costes del sistema Cu/V. A pesar de que las prestaciones de la batería todo-cobre también deben ser optimizadas, la simplicidad en la operación de este sistema si permitiría una

importante reducción de costes de fabricación y operación sobre otros sistemas comerciales como el VRB o el Zn/Br.

Algunas de las técnicas y procedimientos desarrolladas y aplicadas en este estudio representan una metodología apropiada y sencilla para la primera evaluación de nuevas químicas con potencial aplicación en RFBs, y de su comportamiento en celdas de flujo reales a escala de laboratorio. Utilizando la presente metodología, las propiedades físicas y electroquímicas de los electrolitos de cobre han sido optimizadas para su empleo en diferentes configuraciones de batería de flujo, validando la prueba de concepto y aplicabilidad de nuevos sistemas de RFBs basados en cobre. Sin embargo, dicha metodología sería igualmente útil para el estudio de otras químicas, tanto en medio acuoso como orgánico.

Los resultados que aquí se presentan son de naturaleza preliminar y, tal como se ha comentado, los sistemas de RFBs propuestos deberían ser desarrollados con el objetivo de alcanzar valores de densidad de energía y de potencia adecuados para su aplicación práctica. Sin embargo, se han determinado algunos parámetros iniciales para la operación de estas baterías. Por último, se incluyen algunas recomendaciones futuras para la mejora y optimización de los sistemas Cu/V y todo-cobre.

Índice

Lista de Figuras	19
Lista de Tablas	29
Abbreviations and symbols/ Abreviaturas y símbolos	35
1. Introducción	39
1.1. El problema energético actual	39
1.2. Sistemas de almacenamiento de energía	41
1.2.1. Almacenamiento mecánico	45
1.2.2. Almacenamiento térmico	48
1.2.3. Almacenamiento electroquímico	50
1.3. Baterías de flujo redox (RFBs)	52
1.4. Estado del arte de las baterías de flujo redox	56
1.4.1. Fe/Cr	59
1.4.2. Sodio-Polisulfuro (PSB)	62
1.4.3. Todo-Vanadio (VRB)	64
1.4.3.1. Vanadio/Haluro/Polihaluro (VBr)	69
1.4.4. Zn /Br	71
1.4.5. Todo-Hierro	74
1.4.6. Otros sistemas alternativos de RFBs	76
1.4.6.1. Plomo-ácido	76
1.4.6.2. Zn/Ce	78
1.5. Materiales y diseños empleados en la fabricación de Baterías de Flujo	80
1.5.1. Electrolitos	80
1.5.2. Electrodo	84
1.5.3. Separadores	86
1.5.4. Reactor electroquímico	90
1.5.5. Integración del sistema	94

1.6. Retos/ Futuro	96
1.7. El cobre como alternativa	98
Referencias	102
2. Objectives / Objetivos	107
3. Metodología experimental	115
3.1. Materiales y métodos de preparación	115
3.1.1. Electrolitos	115
3.1.2. Membranas y separadores	117
3.1.3. Electrodo	120
3.1.4. Celdas electroquímicas de vidrio	122
3.1.5. Celdas de flujo	124
3.1.6. Montaje de las Baterías de Flujo	126
3.2. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los componentes del sistema	129
3.2.1. Densidad y viscosidad	129
3.2.2. Medidas de conductividad en los electrolitos	133
3.2.3. Microscopio Estereográfico	137
3.2.4. Microscopía de barrido electrónico (SEM)	137
3.3. Teoría y Técnicas de caracterización electroquímica	139
3.3.1. Cinética y reversibilidad electroquímica	139
3.3.2. Potenciostato	141
3.3.3. Voltametría Cíclica (CV)	142
3.3.4. Electrodo de disco rotatorio (RDE)	148
3.3.5. Ensayos de carga y descarga	152

Referencias	157
4. Desarrollo de pares redox alternativos para su aplicación en baterías de flujo	159
4.1. Propiedades físicas de los electrolitos de cobre	160
4.1.1. Límites de solubilidad y estabilidad de los electrolitos de cobre con la temperatura	160
4.1.2. Densidad y viscosidad	160
4.1.3. Conductividad	171
4.2. Electroquímica del par redox Cu(II)/Cu(I) en medio cloruro	160
4.2.1. Efecto de la concentración de cloruros en el medio	174
4.2.2. Efecto de la temperatura	185
4.2.3. Influencia del electrolito soporte	190
4.3. Optimización de la respuesta electroquímica y la composición de los electrolitos	199
Referencias	206
5. Evaluation and performance of the aqueous Cu/V RFB	209
5.1. Electrolytes	212
5.2. Reactions and potential	216
5.3. Performance of the system using different separators	219
5.3.1. Nafion 117	221
5.3.2. Anionic Exchange Membranes: Selemion AMV, Fumasep FAB	232
References	240

6. Evaluation and performance of the aqueous all-copper RFB	241
6.1. Reactions and potential	244
6.2. First evaluation of operational parameters: Temperature and flow rate	250
6.3. Effect of temperature on cycling stability tests	255
6.4. First evaluation of electrode materials	261
6.5. Economic and technological potential of the all-copper system	266
References	271
7. Conclusions/Conclusiones	273
References	288
8. Trabajo y recomendaciones futuras	289
List of Publications/ Lista de publicaciones	297

Lista de figuras

Capítulo 1: Introducción

Figura 1.1. Capacidad de almacenamiento instalada en MWh en las distintas tecnologías de almacenamiento utilizadas en la actualidad a nivel mundial.

Figura 1.2. Esquema del concepto de almacenamiento de energía mediante bombeo hidráulico (PHS).

Figura 1.3. Esquema del concepto de almacenamiento de energía mediante aire comprimido (CAES).

Figura 1.4. Esquema del concepto de almacenamiento de energía mediante volantes de inercia o “Flywheels”.

Figura 1.5. Diagramas de Ragone (potencia vs energía) de los distintos dispositivos de almacenamiento electroquímico avanzados más utilizados en la actualidad. A modo de referencia, en la figura también se indican los valores de densidad de energía y potencia de las pilas de combustible, a pesar de que no son consideradas como dispositivos de almacenamiento.

Figura 1.6. Esquema simplificado de los componentes de una batería de flujo.

Figura 1.7. Membranas de intercambio iónico.

Figura 1.8. Configuraciones hidráulicas de flujo A) en serie y B) en paralelo dentro de un reactor para RFBs.

Figura 1.9. Distribución del flujo de electrolito en el interior de una celda. Flujo en paralelo.

Capítulo 3: Metodología experimental

Figura 3.1. Separador Daramic HP montado en la celda de flujo del sistema Cu/V.

Figura 3.2. A la izquierda, imagen de un electrodo de grafito y a la derecha, de un electrodo de acero con electrodeósitos de cobre en sus superficies tras haber sido utilizados en ensayos de carga y descarga de la batería todo-cobre.

Figura 3.3. Detalle de la conexión mediante tornillo-tuerca del electrodo de grafito al potenciostato. Las conexiones se cubrieron con pintura conductora de plata, para asegurar un mejor contacto y proteger las conexiones.

Figura 3.4. Esquema del montaje experimental de la celda de tres electrodos con control de temperatura en el baño y el interior de la celda.

Figura 3.5. Imagen del reactor o celda de flujo de Electrocell (MFC) de 10 cm² de área activa utilizado para la realización de la presente investigación.

Figura 3.6. Distribuidor de flujo y promotor de turbulencia de PVC utilizados en la construcción de las celdas de flujo. Esta imagen en concreto pertenece al sistema todo-cobre, por tanto el depósito de cobre sobre el electrodo se observa con claridad detrás de la malla de PVC.

Figura 3.7. Conexiones de los tubos de PVC con la entrada y la salida de una de las semiceldas del reactor de flujo utilizado en este estudio.

Figura 3.8. Montaje experimental de la batería de flujo todo-cobre, utilizando tanques herméticos y termostatizados.

Figura 3.9. Densímetro Anton Paar DMA 35N utilizado en el presente estudio.

Figura 3.10. Viscosímetro capilar Canon-Fenske para la medida de la viscosidad dinámica.

Figura 3.11. Configuración de la celda de conductividad de cuatro puntas utilizada en la determinación de la conductividad de los electrolitos de cobre.

Figura 3.12. Microscopio SEM TM-1000 de HITACHI utilizado en el presente estudio.

Figura 3.13. Multipotenciostato Bio-Logic VMP3 utilizado para las medidas electroquímicas realizadas durante la presente investigación.

Figura 3.14. Esquema del proceso seguido en un ensayo de voltametría cíclica: se realizan barridos de potencial entre dos límites, o potenciales de corte, a una velocidad de barrido determinada y se registra la respuesta de intensidad en el electrodo de trabajo.

Figura 3.15. Ejemplo de voltametría cíclica de una disolución de CuCl_2 , donde se indican los parámetros característicos para la estimación del grado de reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) así como los parámetros incluidos en la ecuación de Nicholson. La línea discontinua indica la línea base considerada para la medida de la intensidad del pico de la reacción inversa y es equivalente a la proporcionada por la ecuación de Nicholson.

Figura 3.16. Imagen de la celda de tres electrodos utilizada en los ciclos de carga/descarga galvanostáticos realizados con electrodo de disco rotatorio (RDE). La disolución contiene CuCl 3M en CaCl_2 y HCl 4M; el electrodo de trabajo es GC aunque en la imagen se encuentra recubierto por un depósito de cobre; el contraelectrodo es un hilo de platino mientras que la pseudoreferencia es un hilo de cobre situado a 3cm del electrodo de trabajo.

Capítulo 4: Desarrollo de pares redox alternativos para su aplicación en baterías de flujo

Figura 4.1. Diagrama de estabilidad en disolución de los electrolitos de CuCl_2 2M en función de la temperatura y la concentración de electrolito soporte, HCl o CaCl_2 . Los puntos delimitan la mínima temperatura a la que cada uno de los electrolitos permaneció estable en disolución, sin observarse precipitación de sólidos.

Figura 4.2. Comparación entre los valores de densidad (g/cm^3) de electrolitos de CuCl_2 2M en HCl y CaCl_2 respectivamente, a medida que se aumenta la concentración del electrolito soporte hasta el límite de solubilidad o saturación observado en cada caso. Las medidas fueron tomadas con un densímetro digital a una temperatura estable de 40 y 50°C.

Figura 4.3. Viscosidad en cP de los electrolitos de CuCl_2 2M en HCl y CaCl_2 a 40 y 50°C, a medida que se aumenta el contenido en cloruros mediante la adición de cantidades crecientes de cada uno de los electrolitos soporte.

Figura 4.4. Variación de la conductividad (\blacktriangle) y la viscosidad (\bullet) de un electrolito de cobre 3M CuCl / 4M HCl/ 4M CaCl_2 , en función de la temperatura de operación.

Figura 4.5. Voltametrías cíclicas de las disoluciones de CuCl_2 1M a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido=10 mV/s, T= 50°C.

Figura 4.6. Representación de las intensidades de pico anódicas y catódicas de los electrolitos de CuCl_2 1M (relación Cu:Cl =1:9) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido; T= 50°C. La relación lineal entre estos parámetros indica que el proceso está controlado por difusión y los coeficientes pueden obtenerse a partir del valor de la pendiente de la recta.

Figura 4.7. Potenciales de pico anódicos de los electrolitos de CuCl_2 1M a distintas velocidades de barrido a medida que se varía la relación Cu:Cl; T=50°C.

Figura 4.8. Potenciales de pico catódicos de los electrolitos de CuCl_2 1M a distintas velocidades de barrido a medida que se varía la relación Cu:Cl; $T=50^\circ\text{C}$.

Figura 4.9. Comparación de los potenciales de Nernst calculados para los equilibrios a) b) y c) (líneas) y potencial experimental observado (\diamond) en las disoluciones de CuCl_2 1M a medida que se varía la relación Cu:Cl.

Figura 4.11. Voltametrías cíclicas de electrolitos 2M CuCl_2 / 6M HCl a 10 mV/s en un rango de temperatura entre 30 y 50°C ; La relación Cu:Cl se fijó en 1:5. El potencial del electrodo de referencia se corrigió con la temperatura y se ha referido al potencial normal del electrodo de hidrógeno para facilitar la comparación.

Figura 4.10. Voltametrías cíclicas del electrolito CuCl_2 1M/ CaCl_2 3.5M a distintas temperaturas; relación Cu:Cl = 1:9; velocidad de barrido 10 mV/s.

Figura 4.12. Voltametrías cíclicas de electrolitos 2M CuCl_2 / 3M CaCl_2 a 10 mV/s en un rango de temperatura entre 30 y 50°C ; La relación Cu:Cl se fijó en 1:5. El potencial del electrodo de referencia se corrigió con la temperatura y se ha referido al potencial normal del electrodo de hidrógeno para facilitar la comparación.

Figura 4.13. Voltametrías cíclicas de los electrolitos soporte CaCl_2 (3M) y HCl (6M) en la ventana de potencial de operación del par Cu(II)/Cu(I) (0-1V); velocidad de barrido= 10 mV/s; $T=40^\circ\text{C}$.

Figura 4.14. Voltametrías cíclicas de las disoluciones de CuCl_2 2M en HCl a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido=10 mV/s, $T= 40^\circ\text{C}$.

Figura 4.15. Voltametrías cíclicas de las disoluciones de CuCl_2 2M en CaCl_2 a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido=10 mV/s, $T= 40^\circ\text{C}$.

Figura 4.16. Voltametrías cíclicas del par Cu(I)/Cu(II) en un electrolito de composición 3M CuCl, 4M HCl, 4M CaCl_2 . La velocidad de barrido se varió entre 0.2 and 0.02 V/s, las flechas indican velocidades de barrido crecientes. $T=60^\circ\text{C}$.

Chapter 5: Evaluation and performance of the aqueous Cu/V RFB

Figure 5.1. Open Redox Potential (ORP) of 2M copper electrolytes in 6 M HCl at different states of charge (SOC). The values were taken at room temperature.

Figure 5.2. Cyclic Voltammetries of VCl_2 solution in highly concentrated chloride media. The curves were obtained at a graphite electrode in solutions containing 2.02 M VCl_2 in various concentrations of total Cl^- ((A) 5.08 M Cl^- , (B) 6.68 Cl^- and (C) 8.48 M Cl^-). The X axis shows the electrode potential in volts versus the saturated calomel electrode (SCE).

Figure 5.3. Scheme of the Cu/V single cell reactor during a charge step using different ionic exchange membranes A) Cationic exchange membranes and B) Anionic exchange membranes.

Figure 5.4. Coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of the Cu/V RFB over 20 charge/discharge cycles using Nafion as separator. The current density on charge, 10 mA/cm^2 , was applied during half an hour and then, the system was discharged at 5 mA/cm^2 . The experiment was performed at room temperature; Flow rate= 20 mL/min.

Figure 5.5. Cell voltage, on charge and discharge, and open circuit voltage (OCV) after each charge step of the Cu/V RFB using Nafion 117 as separator. Cycles 1st to 10th.

Figure 5.6. Positive (red) and negative (blue) electrode potentials of the Cu/V RFB during the 9th cycle of the experiment. The overall cell potential is also represented (black). The OCV of the system (0.8 V) can be observed before and after the charge step.

Figure 5.7. Cell voltage, on charge and discharge, and open circuit voltage (OCV) after each charge step of the Cu/V RFB using Nafion 117 as separator. Cycles 10th to 20th.

Figure 5.8. Positive (red) and negative (blue) electrode potentials of the Cu/V RFB during the 15th cycle of the experiment. The overall cell potential is also represented (black). The OCV of the system can be observed before and after the charge step.

Figure 5.9. Electrodeposited copper on the surface of the negative graphite electrode (10 cm²) of the Cu/V RFB, using Nafion 117 as separator.

Figure 5.4. Negative electrode (left) and Selemion AMV membrane (right) used in a cycling stability test of the Cu/V RFB.

Figure 5.5. Coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of the Cu/V RFB over 21 charge/discharge cycles at 5 mA/cm² using Fumasep FAB as separator. The experiment was performed at room temperature; Flow rate= 20 mL/min.

Figure 5.6. Cell voltage, on charge and discharge, and open circuit voltage (OCV) after each charge step of the Cu/V RFB using Fumasep FAB as separator. Cycles 1st to 21st.

Figure 5.7. Cycles 16th, 17th and 18th of the cycling stability experiment of the Cu/V RFB using Fumasep FAB as separator.

Figure 5.8. Picture of Fumasep FAB after its use in the cycling stability experiment of the Cu/V RFB. One of the half- cells was removed and therefore, the turbulence promoter and the graphite electrode can be observed underneath the membrane. The membrane was rinsed with diluted HCl and plenty of deionized water.

Chapter 6: Evaluation and performance of the aqueous all-copper RFB

Figure 6.1. Scheme of a single cell reactor of the aqueous all-copper RFB on a charge step.

Figure 6.2. Cyclic voltammograms of 1M CuCl₂/ 3.5M CaCl₂ electrolyte; The selected Cu:Cl ratio was 1:9; The experiments were performed varying the scan rate, $v = 0.01, 0.02, 0.05$ and 0.1 Vs^{-1} at 40°C.

Figure 6.3. Cyclic voltammetric measurements for the deposition and stripping of copper. The scan rate was varied between 0.2 and 0.02 V/s. For the sake of clarity only every second scan is shown. The arrows indicate the direction of increasing scan rate.

Figure 6.4. Coulombic (●) and Voltage (×) efficiency of the deposition and stripping process occurring at the RDE surface.

Figure 6.5. Overpotentials on discharge of the all-copper RFB; Electrodes: Graphite; Electrolyte: 1M CuCl/2 M CaCl₂/ 2M HCl; Separator: Amer-Sil S10; Flow Rate: (■) 14 mL/min; (●) 35 mL/min; (▲) 70 mL/min; (★) 140 mL/min; A) T=40°C; B) T=60°C.

Figure 6.6. Influence of temperature and flow rate on the Energy Efficiencies of the All Copper RFB; Electrodes: Graphite; Electrolyte: 1M CuCl/2 M CaCl₂/ 2M HCl; Separator: Amer-Sil S10; Flow Rate: (■) 14 mL/min; (●) 35 mL/min; (▲) 70 mL/min; (★) 140 mL/min; A) T=40°C; B) T=60°C.

Figure 6.7. Picture of the Amersil Special 10 separator used in a cycling experiment of the all- copper RFB at 60°C.

Figure 6.8. Coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of the all-copper RFB at 40°C; Electrodes: Graphite; Electrolyte: 1M CuCl/2 M CaCl₂/ 2M HCl; Separator: Amer-Sil S10; Flow Rate: 35 mL/min.

Figure 6.9. Open circuit voltage (OCV) after each charge step of the all-copper RFB at 40°C; using Amersil S10 as separator. Cycles 1st to 25th.

Figure 6.10. Optical Microscope images (x30); A) T= 40°C; B) T= 60°C and SEM (x600) images of copper deposits formed on graphite electrodes; C) T= 40°C; D) T= 60°C ; $i=10 \text{ mA/cm}^2$.

Figure 6.11. Comparison of Charge/Discharge cycles of the all-copper RFB at [Cu]=3M; [CaCl₂]=4M; [HCl]=4M; T=40°C; $i=20 \text{ mA/cm}^2$; FR=35 mL/min.

Figure 6.12. Cycling stability test of the all-copper RFB with stainless steel negative electrodes; [Cu]=3M; [CaCl₂]=4M; [HCl]=4M ;T=40°C; $i=20 \text{ mA/cm}^2$; FR=35 mL/min.

Figure 6.13. A) Optical Microscope (X30) images and B) SEM (X1000) images of the copper deposit formed on the surface of stainless steel negative electrode after the cycling stability test; $i=20 \text{ mA/cm}^2$; T=40°C.

Lista de tablas

Capítulo 1: Introducción

Tabla 1.1. Comparación de diferentes tecnologías para el almacenamiento de energía.

Tabla 1.2. Comparación general entre las principales tecnologías de baterías avanzadas.

Tabla 1.3. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo Fe/Cr y potenciales estándar.

Tabla 1.4. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo PSB y potenciales estándar.

Tabla 1.5. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo VRB y potenciales estándar.

Tabla 1.6. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo VBr y potenciales estándar.

Tabla 1.8. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo todo-hierro y potenciales estándar.

Tabla 1.9. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo plomo-ácido y potenciales estándar.

Tabla 1.10. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo Zn/Ce y potenciales estándar.

Tabla 1.11. Reserva mundial, extracción anual, procedencia y costes de los principales metales utilizados en baterías de flujo.

Capítulo 3: Metodología experimental

Tabla 3.1. Propiedades físicas de las membranas de intercambio iónico utilizadas en este estudio.

Tabla 3.2. Propiedades físicas de los separadores poliméricos utilizadas en este estudio.

Tabla 3.3. Resultados obtenidos en la determinación de la constante de celda (C) para la medida de conductividad de los electrolitos utilizando disoluciones patrón de KCl 1M a 25°C.

Capítulo 4: Desarrollo de pares redox alternativos para su aplicación en baterías de flujo

Tabla 4.1. Composición, pH, ORP y estabilidad en disolución, en un rango de temperaturas entre 5 y 70°C, de electrolitos de cobre entre 1 y 3M.

Tabla 4.2. Variación de la densidad y la viscosidad de electrolitos de cobre a medida que se varía la concentración de cobre o de electrolito soporte, HCl o CaCl₂. T=40°C.

Tabla 4.3. Variación de la conductividad de los electrolitos soporte a medida que se aumenta la concentración de cloruros en el medio y efecto de la adición de cobre en la conductividad del electrolito.

Tabla 4.4. Composición y pH de las disoluciones utilizadas en el estudio de la influencia de la concentración de cloruros en la reversibilidad y el potencial redox del par Cu(II)/Cu(I).

Tabla 4.5. Separación entre potenciales de pico y potencial a la mitad de la altura de pico ($E_p - E_{p/2}$) para los electrolitos de CuCl₂ 1M a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido= 20 mV/s.

Tabla 4.6. Relación entre intensidades de pico (i_{pa}/i_{pc}) de los electrolitos de CuCl_2 1M a distintas temperaturas en función de la relación Cu:Cl; velocidad de barrido= 20 mV/s.

Tabla 4.7. Potencial formal observado en la los electrolitos de CuCl_2 1M a medida que se varía la relación Cu:Cl; $T=50^\circ\text{C}$.

Tabla 4.8. Composición de los electrolitos de cobre preparados para el estudio de la influencia del electrolito soporte.

Tabla 4.9. Separación entre potenciales de pico (ΔE) y separación de potenciales a la mitad de la altura de pico ($E_p-E_{p/2}$) en función de la velocidad de barrido de los electrolitos de CuCl_2 2M en distintos electrolitos soporte, HCl y CaCl_2 , variando la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7.

Tabla 4.10. Densidades de pico catódicas (i_{pc}) observadas en la respuesta voltamétrica de los electrolitos de CuCl_2 2M en distintos electrolitos soporte, HCl y CaCl_2 , variando la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7; $T= 40^\circ\text{C}$; velocidad de barrido= 10 mV/s.

Tabla 4.11. Coeficientes de difusión de electrolitos de cobre 2M en HCl y CaCl_2 a 40°C variando la cantidad de cloruro en el medio mediante la adición de HCl o CaCl_2 .

Tabla 4.12. Potenciales formales (E_f) observados en la respuesta voltamétrica de los electrolitos de CuCl_2 2M en distintos electrolitos soporte, HCl y CaCl_2 , variando la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7. ; $T= 40^\circ\text{C}$.

Tabla 4.13. Composición de los electrolitos de CuCl_2 2M preparados para el estudio de la optimización del electrolito soporte. En el experimento A se mantuvo fija la concentración de HCl y se varió el contenido en CaCl_2 ; en el experimento B se fijó la relación Cu:Cl y se variaron las cantidades de ácido y de sal.

Tabla 4.14. Separación entre potenciales de pico (ΔE) y potencial formal (E_f) obtenidos mediante voltametría cíclica los electrolitos de CuCl_2 2M utilizando

mezclas de HCl y CaCl_2 en la preparación de los electrolitos soporte del experimento A; velocidad de barrido=10 mV/s; T=40°C.

Tabla 4.15. Separación entre potenciales de pico (ΔE), separación de potenciales a la mitad de la altura de pico ($E_p - E_{p/2}$), densidad de corriente catódica (i_{pc}) y potencial formal (E_f) observados en la respuesta voltamétrica de los electrolitos de CuCl_2 2M preparados en el experimento B; velocidad de barrido=10 mV/s; T=40°C.

Chapter 5: Evaluation and performance of the aqueous Cu/V RFB

Table 5.1. Composition of electrolytes and supporting electrolytes typically used in current RFB technologies and in the Cu/V RFB proposed in this work.

Table 5.2. ORP values in mV measured in the copper and vanadium electrolytes during the OCV periods of the cycling stability experiment of the Cu/V RFB using Nafion as separator. The values were taken at room temperature.

Chapter 6: Evaluation and performance of the aqueous all-copper RFB

Table 6.1. Cell potentials on charge (E_C), on discharge (E_D), open circuit voltage (OCV) and voltage efficiency (VE) of the all-copper RFB at 40 and 60°C; $i=10 \text{ mA/cm}^2$; Flow Rate 35 mL/min.

Table 6.2. Coulombic (CE), Voltage (VE) and Energy (EE) efficiencies observed in the cycling stability test of the all-copper RFB using Amersil S10 as separator and graphite electrodes; temperature= 60°C.

Table 6.3. Comparison of Coulombic (CE), Voltage (VE) and Energy (EE) efficiencies of the All-Copper RFB using different negative electrodes. The current density was $i=20 \text{ mA/cm}^2$ and the temperature was 40°C.

Table 6.4. Specifications of the all-copper RFB proposed in this work; using 3M concentration of copper in 4M HCl/CaCl₂ supporting electrolyte. In the first column, currently achieved values are listed; in the second column, optimistic values after the development of the system are indicated.

Table 6.5. Specifications of 10 kWh/1kW of 40 cells based on the all-copper system at 3M concentration of copper in 4M HCl/CaCl₂ supporting electrolyte proposed in this work. Calculations were made considering the current results in the first column, and in the second column, considering the expected performance after the optimization of the system.

Table 6.6. Cost of the 10 kWh/1kW all-copper system proposed in this work; using 3M copper concentration in 4M HCl/CaCl₂ supporting electrolyte. The cost is calculated based in the indicated current density and EE values.

Table 6.7. Comparison of electrolyte and total costs of the VRB, IVB (1.5M total electroactive species concentration in both systems) and all-copper RFB (3M in copper) systems, considering a 10 kWh/1kW prototype of 40 cells.

Abbreviations and symbols

List of abbreviations

CA	Chronoamperometry
CAES	Compressed air energy storage
CC	Constant current
CE	Counter electrode
CE	Coulombic efficiency
CP	Chronopotentiometry
CSP	Concentrated solar power
CV	Cyclic Voltammetry
DES	Deep eutectic solvent
EE	Energy efficiency
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EQCM	Electrochemical quartz microbalance
IL	Ionic liquid
IVB	Iron-vanadium redox flow battery
NIR	Near Infrared
OCP, OCV	Open circuit potential (voltage)
PSB	Polysulfide bromine redox flow battery
PVC	Polyvinyl chloride
PTFE	Teflon
PVDF	Polyvinylidene fluoride
RDE	Rotating disk electrode
RE	Reference electrode
RFB	Redox flow battery
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
UV	Ultraviolet
VBr	Vanadium-bromine redox flow battery
VE	Voltage efficiency
VRB	Vanadium redox flow battery
WE	Working electrode

List of symbols

ΔE	Peak potential separation
A	Electrode area
C	Concentration
C_{bulk}	Concentration in the bulk solution
D_O	Difussion coefficient reduced species
D_R	Difussion coefficient oxidized species
E^0	Nernst potential
E_{cell}	Cell potential
E_{charge}	Voltage on charge
$E_{\text{discharge}}$	Voltage on discharge
E_f	Formal potential
$E_{p,a}$	Anodic peak potential
$E_{p,c}$	Cathodic peak potential
$E_p - E_{p/2}$	Half-peak potential
F	Faraday constant
f	F/RT
i_0	Exchange current
I_L	Limiting current density
$i_{p,a}$	Anodic peak current density
$i_{p,c}$	Cathodic peak current density
k^0	Reaction rate constant
k_b	Backward reaction rate constant
k_f	Forward reaction rate constant
n	Number of electrons transferred
N	Mass flux
O	Oxidized species
Q_{carga}	Charge stored
Q_{descarga}	Charge delivered
R	Reduced species
R	Ideal gas constant
R	Resistance
T	Temperature
x	Distance from the electrode
α	Charge transfer coefficient
δ	Nernst layer thickness
η	Overpotential
κ	Conductivity
v	Scan rate
ρ	Density
ψ	Dimensionless parameter of the Nicholson method
ω	Angular frequency

Abreviaturas y símbolos

Lista de abreviaturas

CA	Cronoamperometría
CAES	Almacenamiento por aire comprimido
CC	Corriente constante
CE	Contraelectrodo
CE	Eficiencia coulombica
CP	Cronopotenciomería
CSP	Generación por concentración solar
CV	Voltametría cíclica
DES	Disolvente eutéctico
EE	Eficiencia energética
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
EQCM	Microbalanza de cuarzo
IL	Líquido iónico
IVB	Batería de flujo Fe-V
NIR	Infrarrojo cercano
OCP, OCV	Potencial de circuito abierto
PSB	Batería de flujo Br-Polisulfuro
PVC	Cloruro de polivinilo
PTFE	Teflon
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
RDE	Electrodo de disco rotatorio
RE	Electrodo de referencia
RFB	Batería de flujo Redox
SEM	Microscopía de barrido electrónico
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
UV	Ultravioleta
VBr	Batería de flujo V-Haluro
VE	Eficiencia de voltage
VRB	Batería de flujo Todo-Vanadio
WE	Electrodo de trabajo

Lista de símbolos

ΔE	Separación entre potenciales de pico
A	Área del electrodo
C	Concentración
C_{bulk}	Concentración en la disolución
D_{O}	Coeficiente de difusión especie oxidada
D_{R}	Coeficiente de difusión especie reducida
E^0	Potencial de Nernst
E_{cell}	Potencial de celda
E_{charge}	Voltaje de carga
$E_{\text{discharge}}$	Voltaje de descarga
E_{f}	Potencial formal
$E_{\text{p,a}}$	Potencialde pico anódico
$E_{\text{p,c}}$	Potencialde pico catódico
$E_{\text{p}}-E_{\text{p}/2}$	Potencial a media altura de pico
F	Constante de Faraday
f	F/RT
i_0	Corriente de intercambio
IL	Intensidad límite de difusión
$i_{\text{p,a}}$	Intensidad de pico anódica
$i_{\text{p,c}}$	Intensidad de pico catódica
k^0	Constante global de velocidad
k_{b}	Constante de velocidad de la reacción inversa
k_{f}	Constante de velocidad de la reacción directa
n	Número de electrones transferidos
N	Flujo másico
O	Especie oxidada
Q_{carga}	Carga acumulada
Q_{descarga}	Carga recuperada
R	Especie reducida
R	Constante de los gases ideales
R	Resistencia
T	Temperatura
x	Distancia al electrodo
α	Coeficiente de transferencia de carga
δ	Espesor de la capa de Nernst
η	Sobrepotencial
κ	Conductividad
v	Velocidad de barrido
ρ	Densidad
ψ	Parámetro adimensional del método de Nicholson
ω	Velocidad angular

1. Introducción

1.1. El problema energético actual

La explotación masiva de los recursos energéticos de naturaleza fósil como el carbón o el gas durante los siglos XIX y XX, ha permitido un enorme desarrollo económico, social y tecnológico en Occidente, dada su alta capacidad energética y su bajo coste. Sin embargo, la utilización de combustibles fósiles como única fuente de energía ha provocado dramáticas consecuencias medioambientales para nuestro planeta, debido principalmente a las ingentes cantidades de gases de efecto invernadero liberadas en la atmósfera durante años, a los vertidos y a los residuos radioactivos.

A día de hoy, la sociedad actual está condicionada y depende fuertemente de este tipo de fuentes de energía para su normal actividad. La limitación en la disponibilidad de los combustibles fósiles, dado que son recursos finitos, les ha convertido en bienes estratégicos para los países productores y sus gobiernos. Por tanto, en estos momentos en los que grandes países como China o India se encuentran en pleno desarrollo industrial, parece urgente la necesidad de buscar alternativas a las fuentes de energía de naturaleza fósil.

En los últimos años se ha generado una conciencia social globalizada acerca del problema de la energía y de la sostenibilidad de los recursos energéticos que utilizamos. El aumento progresivo de la población, sumado a la enorme demanda energética mundial ha llegado a generar problemas de abastecimiento y una enorme subida de los precios de la energía (combustibles, electricidad). Por tanto, la sociedad comienza a entender que es necesario realizar un uso eficiente de los recursos energéticos existentes a la vez que se buscan nuevas alternativas, inagotables y

limpias, que permitan reducir su dependencia de los combustibles fósiles, la huella medioambiental que produce su utilización y el precio de la energía.

Para afrontar la creciente demanda de energía esperada en un futuro próximo, muchos países están poniendo un gran énfasis en el desarrollo e implantación de tecnologías de generación de origen renovable. Para ello se está trabajando en la elaboración de nuevas políticas energéticas y en la concesión de subsidios para promover el desarrollo de estas fuentes de energía alternativas. Si bien es cierto, que fuentes de energía renovables como la solar o la eólica son opciones muy prometedoras para afrontar el complicado panorama energético futuro, el carácter intermitente de los perfiles de generación de energía a partir de estas fuentes no permite prescindir por completo de los combustibles fósiles y de la energía nuclear. En este punto, para asegurar el éxito en la implantación de las fuentes renovables es necesaria la introducción de dispositivos de almacenamiento que permitan gestionar la producción y la demanda de energía y asegurar un suministro ininterrumpido a partir de estas fuentes. En el apartado 1.2 se desarrollará este concepto y se describirán los principales sistemas de almacenamiento existentes en la actualidad.

1.2. Sistemas de almacenamiento de energía

Las tecnologías emergentes para el almacenamiento masivo de energía son necesarias para incrementar la flexibilidad de operación en plantas de generación eléctrica de origen renovable, haciendo posible una gestión dinámica tanto de la oferta como de la demanda, y a su vez, minimizando el impacto ambiental. La utilización de tecnologías de almacenamiento integradas en plantas de generación eléctrica proporciona además amplias ventajas de cara a la distribución de la electricidad, permitiendo una descentralización de la generación de la electricidad en grandes centrales termo o hidroeléctricas para pasar a diseños de plantas modulares de origen renovable, más limpias y fáciles de gestionar.

A pesar de su coste adicional, el almacenamiento de energía hace posible rentabilizar al máximo los costes de inversión en plantas de generación, suavizando las fluctuaciones en la curva de demanda y por tanto, en el coste de la electricidad, reduciendo los precios de cara al consumidor final. Además permite el suministro de emergencia, proporcionando robustez a redes débiles o aisladas. En la actualidad se utilizan distintas estrategias para el almacenamiento de energía, desde sistemas mecánicos, hidráulicos, térmicos e inductivos hasta dispositivos electroquímicos como baterías de flujo, baterías Li-ion, baterías NaS, supercondensadores, etc [1][2]. En la Tabla 1.1 se puede apreciar el rango de potencia media y el tiempo de suministro eléctrico, o lo que es lo mismo, la energía que puede ser almacenada en las distintas tecnologías de almacenamiento más utilizadas en la actualidad.

Los dispositivos electroquímicos (supercondensadores y baterías) proporcionan grandes capacidades de almacenamiento a coste razonable, presentan altas eficiencias energéticas y no tienen problemas de emplazamiento. De entre todas las tecnologías electroquímicas, las baterías de flujo (RFBs), junto a las baterías sodio-azufre (NaS), presentan mayor capacidad para el almacenamiento masivo de energía, que puede llegar a la escala de megawatios-hora (MWh) a un precio considerablemente menor

que el de las baterías de Li-ion. Debido a su naturaleza y su ciclo de vida, es posible reducir el coste de la energía almacenada a medida que se incrementa su tamaño (o capacidad).

Por tanto, a grandes escalas, las RFBs presentan los costes de operación y por kWh de energía almacenada más bajos de todos los dispositivos de almacenamiento electroquímicos, tal como se puede observar en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Comparación de diferentes tecnologías para el almacenamiento de energía [3]

Tecnología de almacenamiento	Rango de potencia (MW)	Duración descarga (h)	Eficiencia energética	Coste inversión (\$/kWh)	Coste operación/ciclo (\$/kWh)	Limitaciones
Bombeo hidráulico	Decenas de MW a GW	> 8	70 - 85%	80 - 200	0.0001 - 0.02	Geológicas y medioambientales
Superconductores magnéticos (Bobinas)	10 - 100	0.25	90 - 95 %	10000	0.4 - 1.7	Gran cantidad de bobinado para producir almacenamiento rentable
Almacenamiento por aire comprimido	Decenas de MW a GW	0.1 - 15	60 - 79 %	50 - 110	0.03 - 0.06 (con gas)	Geológicas y geográficas
Flywheel (volante de inercia)	0.001 - 0.1	0.1 - 1	> 90 %	300 - 5000	0.05 - 0.4	Baja densidad energética
Almacenamiento térmico	1 - 100	1 - 45	60%	500	0.035 - 0.16	Altas inversiones para construir la infraestructura inicial
Supercondensadores	0.005 - 0.1	0.02 - 1	> 95 %	82000	0.03 - 0.4	Baja densidad energética y alto nivel de auto-descarga

Baterías de plomo-ácido	Decenas de MW a KW	0.1 - 4	70 - 76 %	350 - 1500	0.4 - 1	Baja densidad energética. Problemas de generación de gases al alcanzar un estado de carga del 0% (deep discharge)
Baterías de sodio-azufre	0.1 - 100	0.1 - 10	85 - 90 %	300 - 950	0.09 - 0.5	Ciclado térmico pobre
Baterías de litio	Centenas de MW a KW	0.1 - 1	> 90 %	850 - 5000	0.3 - 1	Alto coste de inversión
Baterías de flujo	Centenas de MW a KW	1-20	75 - 85 %	180 - 250	0.06 - 0.2	Densidad energética media-baja. Es necesario el uso de más equipos (bombas) que el resto de baterías

Sin embargo, a día de hoy, la tecnología de almacenamiento de energía con mayor implantación es el bombeo hidráulico (PHS, por sus siglas en inglés), que constituye más del 99% de la capacidad de almacenamiento instalada en todo el mundo, dado su menor coste. A pesar de que su porcentaje no es muy elevado, es notable la presencia de distintas tecnologías de baterías, tal como se indica en la Figura 1.1, donde se representa la distribución de los MWh de energía almacenada en las distintas tecnologías mencionadas:

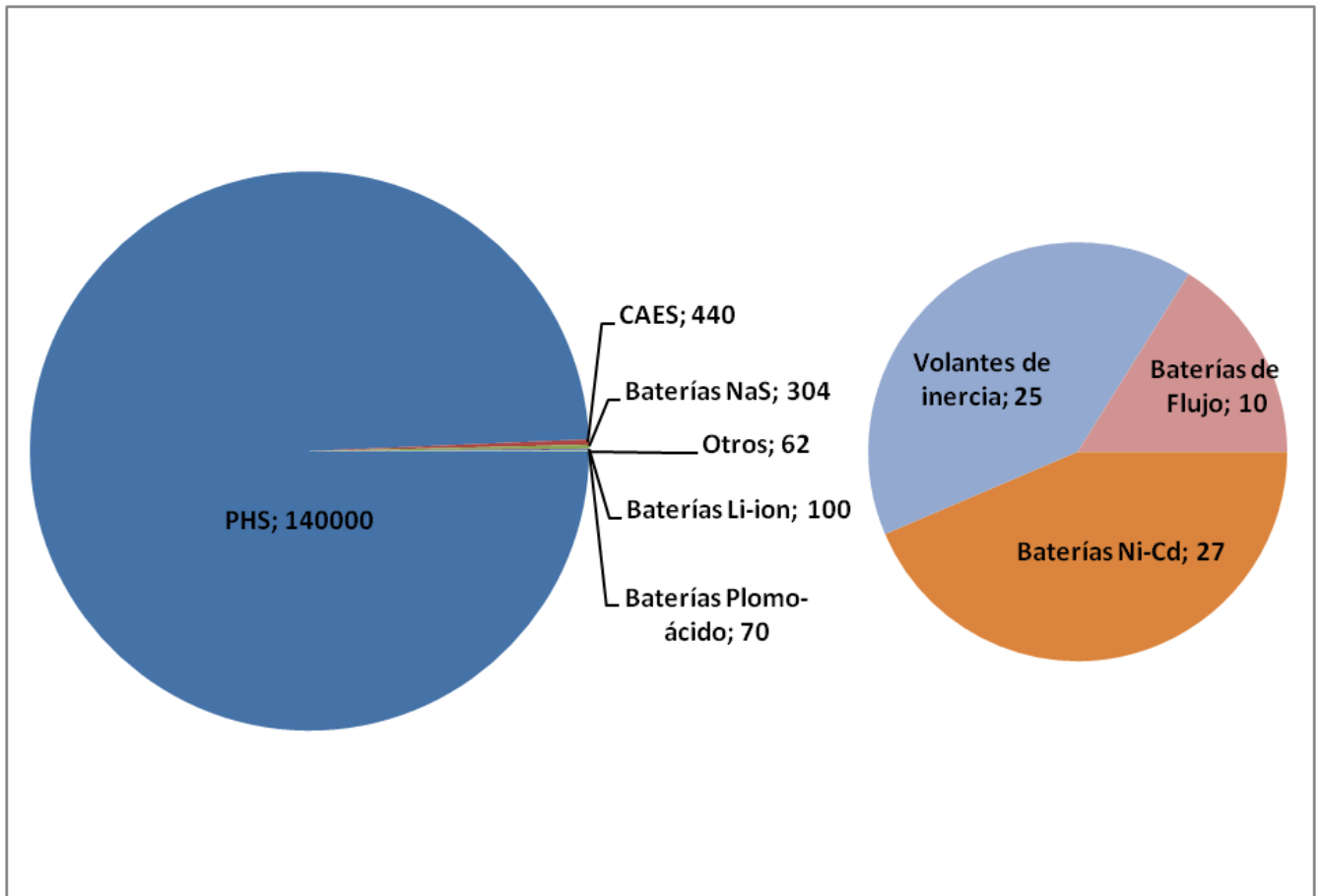


Figura 1.1. Capacidad de almacenamiento instalada en MWh en las distintas tecnologías de almacenamiento utilizadas en la actualidad a nivel mundial [4].

1.2.1. Almacenamiento mecánico

Podemos definir este tipo de almacenamiento como todo aquel sistema basado en los principios de conservación de energía potencial y/o cinética. Por tanto, podemos incluir en este grupo al bombeo hidráulico (PHS), al almacenamiento por aire comprimido (CAES), y a los volantes de inercia o “*Flywheels*”. A excepción del PHS, se trata de tecnologías todavía en etapa de desarrollo. Tanto el PHS como el CAES permiten capacidades de almacenamiento elevadas, en el orden de MWh, a costes muy reducidos. Sin embargo, su instalación requiere de emplazamientos geográficos específicos y de altas inversiones para su construcción.

En el PHS, representado en la Figura 1.2, la energía se almacena en forma de energía potencial mediante el bombeo de agua desde un embalse inferior a un embalse superior durante las horas de baja demanda. En las horas de mayor consumo, el agua fluye de nuevo hacia el embalse inferior generando electricidad mediante el uso de turbinas.

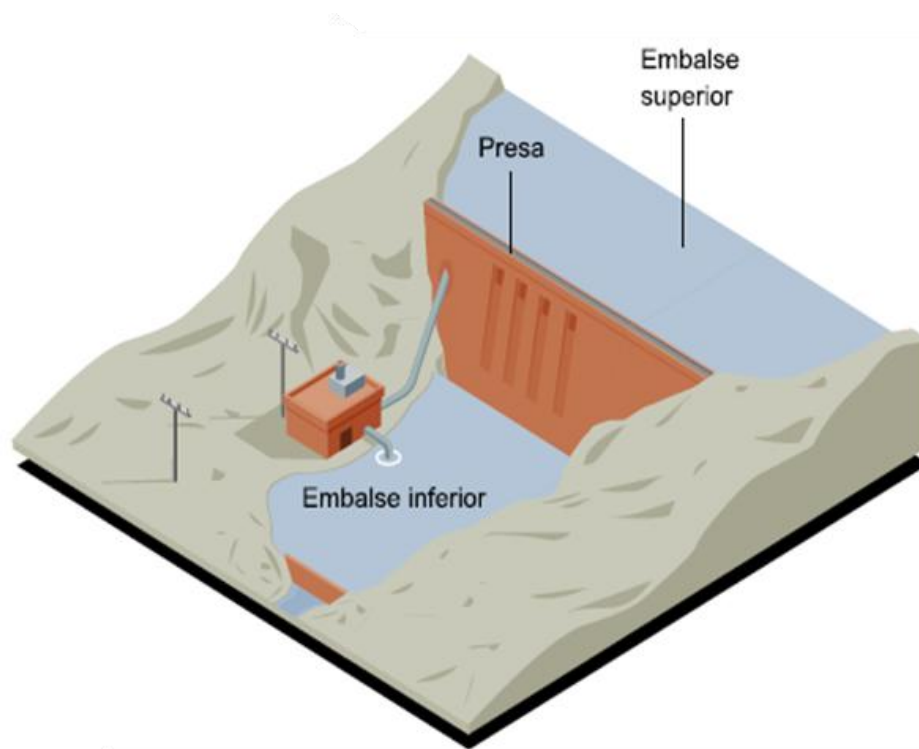


Figura 1.2. Esquema del concepto de almacenamiento de energía mediante bombeo hidráulico (PHS) [5].

El CAES consiste en almacenar la energía en forma de aire comprimido para recuperarla posteriormente mediante el empleo de generadores de turbina. El aire se confina en tanques, o a mayor escala, en cavernas subterráneas, tal como muestra la Figura 1.3. Actualmente se está trabajando en la aplicación de ciclos adiabáticos, que consiste en reutilizar la energía generada en forma de calor en la compresión, en la posterior etapa de expansión en la turbina, para aumentar las eficiencias de estos procesos.

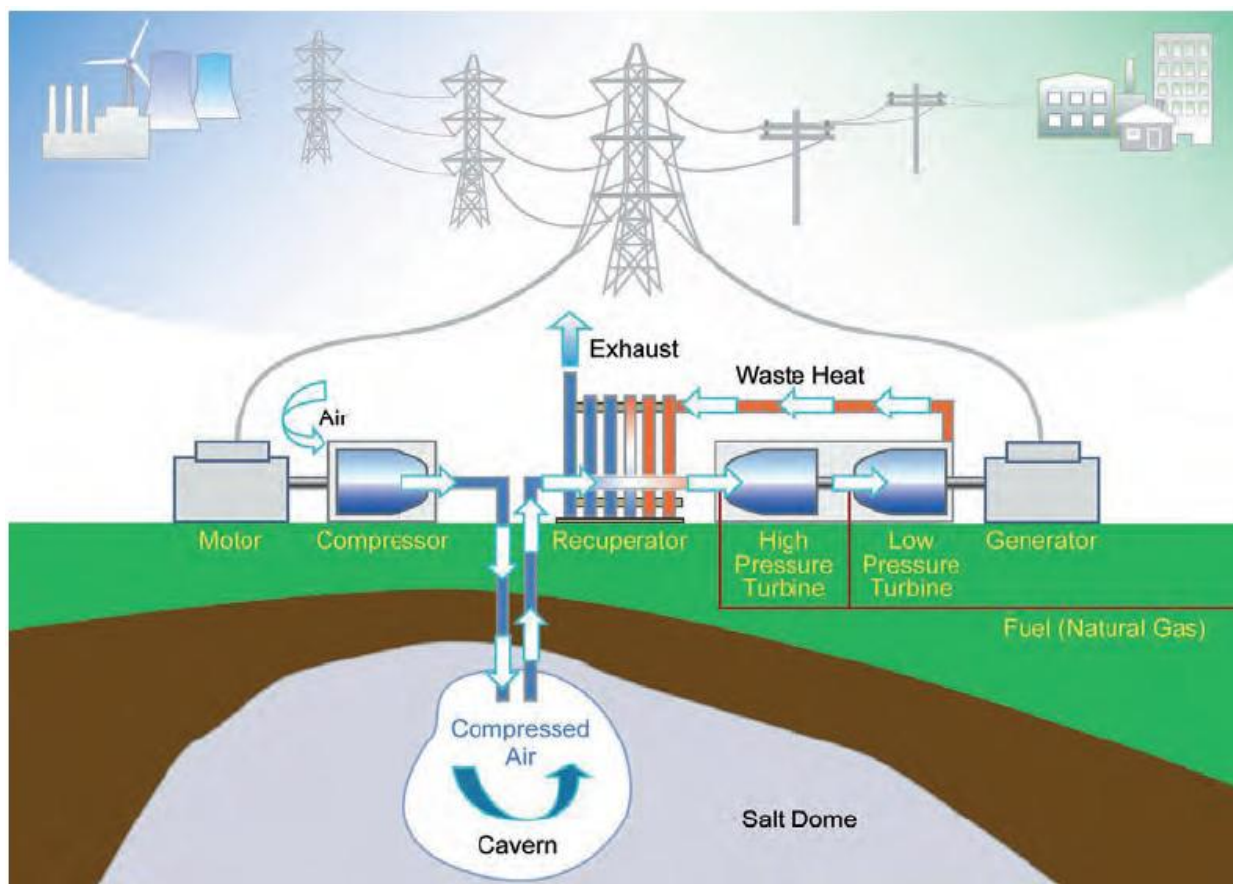


Figura 1.3. Esquema del concepto de almacenamiento de energía mediante aire comprimido (CAES) [6].

Los volantes de inercia presentan menor capacidad, sin embargo son capaces de proporcionar una respuesta más rápida con eficiencias de más del 90%. Dadas sus características, son apropiados para su empleo como reguladores de frecuencia y en sistemas de frenado regenerativo. Sin embargo, su integración en redes eléctricas se

encuentra todavía en fase de investigación y desarrollo. Un esquema del principio de funcionamiento de estos dispositivos puede observarse en la Figura 1.4:

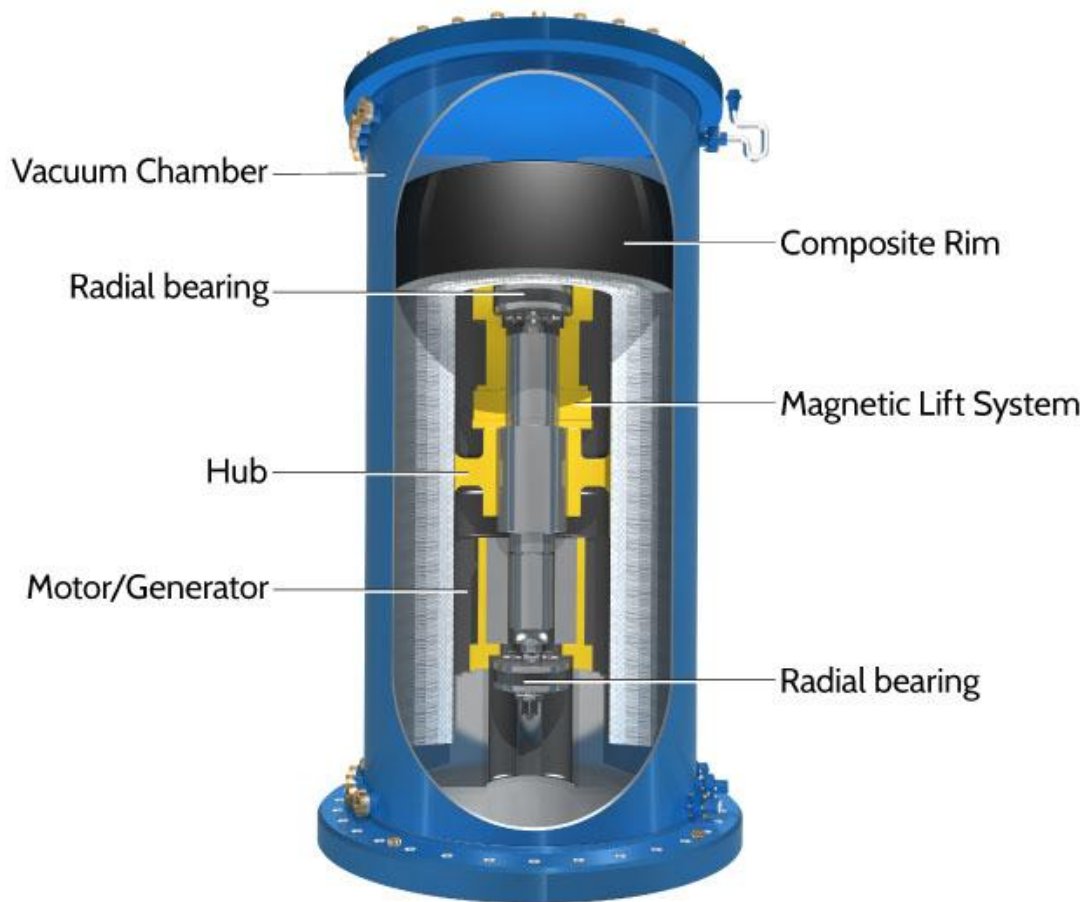


Figura 1.4. Esquema del concepto de almacenamiento de energía mediante volantes de inercia o “Flywheels” [7].

1.2.2. Almacenamiento térmico

El almacenamiento térmico consiste en el almacenamiento de calor en un determinado material, para extraerlo posteriormente en caso de demanda. Se caracteriza principalmente por su lento tiempo de respuesta, ya que los procesos de transmisión de calor se producen a una velocidad muy inferior a los procesos mecánicos o electroquímicos.

Existen múltiples posibilidades para el almacenamiento térmico, desde el uso de agua confinada como almacén energético, hasta el uso de sólidos, sales fundidas, aceites, etc. Las tecnologías de almacenamiento térmico se pueden clasificar en tres tipos, en función del calor puesto en juego en el proceso:

1. *Almacenamiento por cambio de temperatura en un medio con alta capacidad calorífica:* en estos procesos se aprovecha el calor sensible de un fluido, de modo que se pueda almacenar o recuperar energía del mismo mediante cambios de temperatura. Un claro ejemplo es el almacenamiento térmico mediante sales fundidas.
2. *Almacenamiento por cambio de fase:* en estos procesos se utiliza el calor latente de solidificación o condensación de un material para el almacenamiento de energía en su interior. Son muy populares los denominados materiales con cambio de fase o, en inglés, “phase change materials” (PCMs).
3. *Almacenamiento termoquímico:* en estos procesos la energía se almacena mediante el empleo de reacciones químicas reversibles con un elevado cambio entálpico. En el proceso de carga se produce la reacción endotérmica para posteriormente liberar energía en forma de calor en el proceso de descarga, mediante la reacción exotérmica. Los materiales que más se utilizan son óxidos metálicos como por

ejemplo el óxido de manganeso, cuya reacción se indica a continuación en la Ecuación 1.1:



Ecuación 1.1

Desde el punto de vista de su comercialización dentro del mercado energético, el almacenamiento con sales fundidas supone un modelo de futuro muy robusto en cuanto a su integración en centrales solares de concentración (CSP). Sin embargo, la inversión inicial es muy alta, por lo tanto solo es rentable en grandes instalaciones.

1.2.3. Almacenamiento electroquímico

La ventaja de utilizar dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de energía es que proporcionan rendimientos muy superiores a otras tecnologías ya que la conversión de energía en electricidad es directa y las pérdidas son mínimas. Otras ventajas de los sistemas de almacenamiento electroquímico son:

- No se requiere de un emplazamiento determinado para su instalación, pudiendo ser instalados cerca de los centros de consumo.
- Debido a su naturaleza modular, pueden ser utilizados en diversas aplicaciones, desde aquellas que requieren unos pocos kW hasta la escala de MW.
- Su corto tiempo de respuesta permite que puedan ser utilizados en aplicaciones tanto de potencia como de energía.
- No contaminan, por lo que pueden ser utilizados en núcleos urbanos.

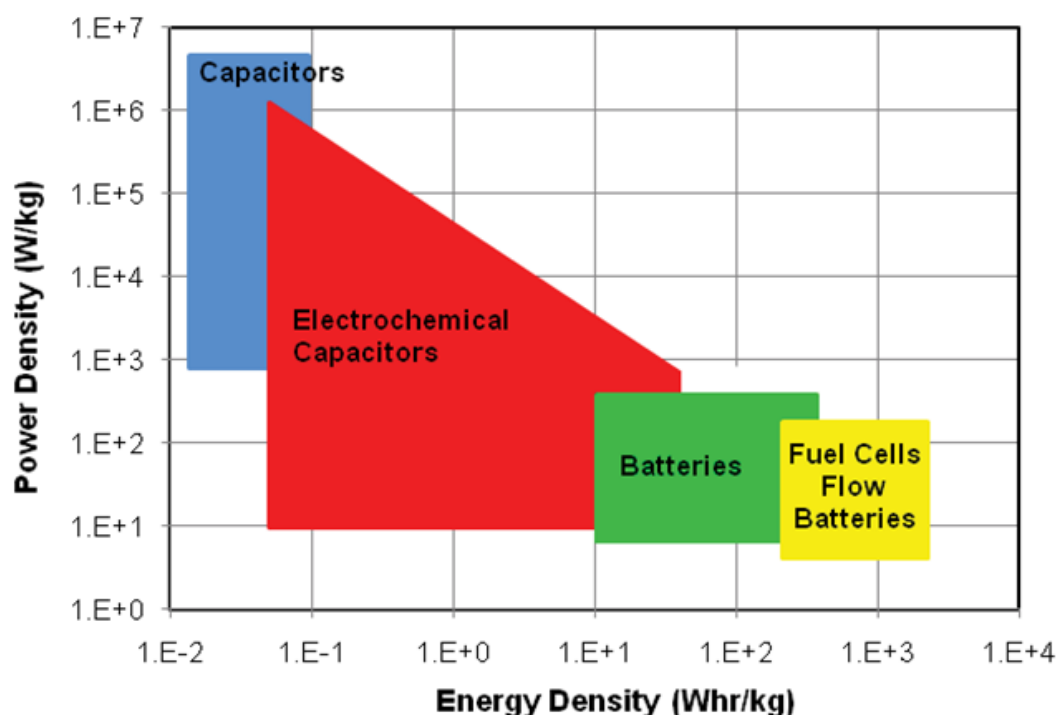


Figura 1.5. Diagramas de Ragone (potencia vs energía) de los distintos dispositivos de almacenamiento electroquímico avanzados más utilizados en la actualidad [1]. A modo de referencia, en la figura también se indican los valores de densidad de energía y potencia de las pilas de combustible, a pesar de que no son consideradas como dispositivos de almacenamiento.

Dentro de los dispositivos avanzados de almacenamiento electroquímico de energía, las baterías presentan una capacidad muy superior para el almacenamiento frente a los condensadores y supercondensadores, indicados para aplicaciones de alta potencia, tal como se observa en la Figura 1.5.

En la actualidad existen alrededor de media docena de tipos de baterías secundarias aptas para el almacenamiento de energía a gran escala, siendo las baterías de plomo-ácido, Ni-Cd y Li-ion las más conocidas y desarrolladas [2].

La tecnología de construcción de las baterías se puede clasificar en dos tipos; baterías estáticas y de flujo, que difieren en la forma en la que la energía es almacenada dentro del dispositivo. Por ejemplo, las baterías de plomo-ácido o Li-ion almacenan la energía en la materia activa del electrodo, aunque de manera diferente, mientras que las baterías de flujo lo hacen en las especies oxidadas y reducidas del propio electrolito, que es almacenado en el exterior de la celda de reacción.

En la Tabla 1.2 se pueden observar las características más relevantes de cada una de estas tecnologías:

Tabla 1.2 Comparación general entre las principales tecnologías de baterías avanzadas [8].

Dispositivo Electroquímico	Reactivos/ Productos	Electrolito	Separador
Baterías estáticas	Material activo del electrodo	Estático, en el interior de la celda	Separador polimérico microporoso
Baterías de flujo redox	Electrolitos acuosos almacenados en tanques externos	Recirculación entre la celda y los tanques de almacenamiento	Membranas de intercambio iónico, aniónicas o catiónicas

1.3. Baterías de flujo redox (RFBs)

El principio de funcionamiento de una RFB se puede observar en la Figura 1.6; los electrolitos, que contienen pares redox en altas concentraciones, son recirculados desde los tanques de almacenamiento al interior del reactor electroquímico mediante bombas y allí son transformados en una especie u otra según si el ciclo es de carga o de descarga, es decir, si se quiere almacenar o liberar energía. Por tanto, la energía es almacenada en el propio electrolito, que al transformarse en una especie u otra, aceptará o liberará electrones debido a las reacciones de transferencia electrónica que tienen sobre los electrodos.

El reactor electroquímico consiste en dos compartimentos donde se ubican los electrodos, separados mediante una membrana selectiva o separador, que impide la mezcla de ambos electrolitos. La reacción se lleva a cabo en la superficie electródica y la membrana debe ser permeable a ciertos iones para neutralizar el balance de cargas a ambos lados de la misma.

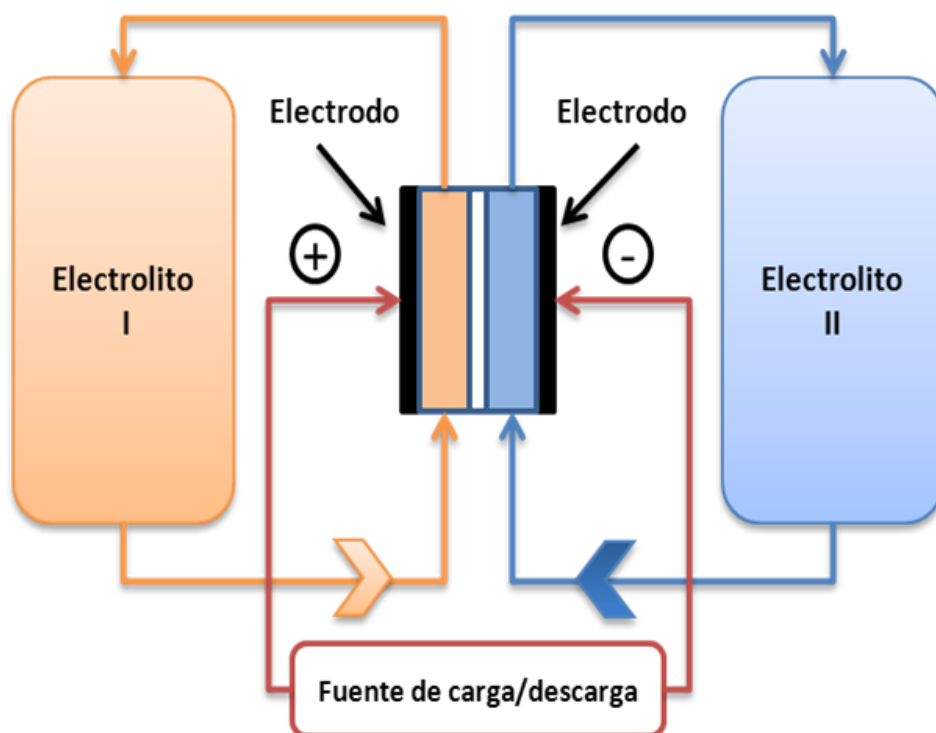


Figura 1.6. Esquema simplificado de los componentes de una batería de flujo.

Una ventaja importante de las RFBs es que se puede incrementar independientemente tanto la energía como la potencia que proporcionan, dotándolas de una gran versatilidad en cuanto al diseño y a las aplicaciones de estos dispositivos. En caso de necesitar mayor capacidad de almacenamiento, se puede aumentar el volumen de los tanques o la concentración del electrolito, y si se necesita mayor potencia bastaría con construir celdas de mayor tamaño o añadir un mayor número de celdas en el interior del reactor.

Las RFBs no requieren apenas mantenimiento durante su vida útil debido a que los electrolitos se regeneran en cada ciclo y los electrodos son un mero soporte donde tiene lugar la reacción electroquímica, por tanto no sufren deterioro ni cambios en su estructura. Además pueden trabajar en condiciones de carga/descarga profunda a diferencia de otras baterías, que se degradan rápidamente si se someten frecuentemente a descargas profundas.

Dadas las características de las baterías de flujo, se indica su empleo en aplicaciones que requieran varias horas de almacenamiento [3], entre las cuales encontramos:

- Almacenamiento de energía acoplado a generadores o plantas de generación eléctrica de origen renovable. El excedente de producción en horas de baja demanda puede almacenarse para ser utilizado en horas de baja producción si es necesario, asegurando un suministro continuo a pesar de la naturaleza intermitente de las fuentes renovables.
- Suministro continuo en estaciones de telecomunicaciones y áreas remotas. Dada su fiabilidad y ciclo de vida, pueden ser utilizadas durante años de manera aislada.

- Niveladores de carga y amortiguadores de picos en centrales de generación eléctrica. La utilización de sistemas de almacenamiento permite aplanar la curva de demanda de electricidad, de manera que durante las horas valle se almacene parte de la energía para poder ser utilizada con posterioridad en horas punta. Esta estrategia evita la necesidad de sobredimensionar la potencia instalada en una red, disminuyendo los costes en infraestructuras.
- Construcción de estaciones o puntos de recarga para vehículos eléctricos: se podrían concebir como equivalentes a las gasolineras para vehículos de combustión. La estrategia a seguir sería instalar RFBs que almacenen los excedentes de producción eléctrica provenientes de fuentes renovables en horas de valle, cuando la electricidad es más barata, para recargar vehículos durante el resto del día a mayor precio. De esta forma, el incremento extra de la demanda eléctrica durante el día debido a las recargas de los coches eléctricos podría suplirse con la energía que almacenen las baterías de flujo durante la noche, sin necesidad de generar más energía durante el día destinada a este fin.

A pesar de sus amplias ventajas, la aplicación real de RFBs se ve limitada todavía debido al elevado coste de los prototipos actualmente disponibles en el mercado; Fe/Cr (Deeya Energy, Enervault), Zn/Br (ZBB, Redflow) y en especial, los sistemas basados en vanadio (Prudent Energy, Cellstrom, Somitomo, etc), cuyo coste se estima entre 400-600 Euros el kWh almacenado [9][10].

Este coste se atribuye principalmente al electrolito y a las membranas (Nafion®), que juntos suponen entre un 50 y un 70% del total, en función del tamaño de la batería [11]. El paso definitivo para la comercialización de RFBs es la reducción de los elevados costes de construcción y operación; utilizando materiales más baratos y optimizando los procesos de fabricación, que permitan reducir el coste del kWh almacenado.

En estos momentos, la energía específica que proporcionan los sistemas de RFBs disponibles en el mercado es apropiada para el almacenamiento estacionario de energía, sin embargo, es necesario incrementar estos valores si se quieren aplicar también en el sector de la automoción [12]. Las RFBs tampoco son aptas para aplicaciones que requieran de grandes potencias de descarga, debido a que la velocidad en la que se puede recuperar la energía de su interior está supeditada a la cinética de los procesos redox que tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito.

Por tanto, otros de los retos que deben superar las RFBs son; aumentar su densidad de potencia, utilizando pares redox que proporcionen cinéticas más rápidas, y aumentar su densidad de energía para su empleo en aplicaciones móviles. La densidad de energía es proporcional a la cantidad de carga acumulada/liberada (o cantidad de especies activas) y al potencial de celda, por lo que es de vital importancia utilizar pares redox solubles a altas concentraciones cuya diferencia de potencial sea lo más grande posible dentro de la ventana de estabilidad del agua, si se trabaja en medio acuoso.

1.4. Estado del arte de las baterías de flujo

El primer acumulador redox basado en pares reversibles de Zn/Br fue patentado en 1885, sin embargo no se llegó a construir por complicaciones con los electrodos. Durante la década de los setenta del siglo pasado comienzan a aparecer los primeros acumuladores electroquímicos que utilizaban electrolitos basados en pares totalmente solubles, que eran bombeados desde un depósito hasta una celda de conversión y viceversa. Estos sistemas pretendían eliminar las complicaciones que presentan las baterías que utilizan la transformación de fases sólidas en los procesos de carga y descarga, como por ejemplo las bien conocidas baterías plomo-ácido. En estas baterías la capacidad de almacenamiento se limita a la cantidad de material activo sólido que es posible fijar adecuadamente sobre el soporte electródico, sin embargo la utilización de electrolitos fluidos permitía una capacidad de almacenamiento muy superior, limitada por el volumen de los tanques de almacenamiento y no por el volumen de la celda de conversión o la superficie de los electrodos.

Thaller es el primero en proponer un acumulador redox basado en pares redox totalmente solubles. En 1980 se desarrolla el primer prototipo de acumulador electroquímico de flujo basado en los pares Fe/Cr en el Lewis Research Centre de la NASA, con una capacidad de 1-10 kWh [13]. A partir de este punto comienza un importante desarrollo en la investigación de pares redox apropiados para su aplicación en RFBs [3],[5],[13]-[16].

En los primeros siete años de desarrollo de esta tecnología se consiguió aumentar en un 40% la energía específica de estas baterías. Esto fue posible al utilizar reacciones más reversibles, con cinéticas más favorables y mayores concentraciones de pares redox. Para eliminar los problemas observados en el primer acumulador Fe/Cr, relacionados principalmente con la pobre cinética de la reacción del par Cr(III)/Cr(II), durante los 80 se propusieron nuevas químicas basadas en manganeso, titanio y bromo. Entre ellas destacaron el sistema Zn/Br desarrollado por Butler (Sandia

National Laboratories, USA) y el sistema sodio-polisulfuro (PSB) desarrollado por Remick (Institute of Gas Technology, USA), que se desarrollaron hasta alcanzar una primera etapa de comercialización.

En 1986, Maria Skyllas-Kazacos presenta el primer sistema de RFB basado únicamente en pares solubles de vanadio (VRB) [17]. Este sistema es el más desarrollado a día de hoy y, a pesar de que no se ha conseguido una penetración profunda en el mercado debido a los todavía elevados costes de fabricación y operación, las baterías VRB están presentes en multitud de proyectos en todo el mundo, integradas en plantas de generación eólica o acopladas a paneles fotovoltaicos [18][19]. En las últimas décadas, las investigaciones en el campo de las baterías de flujo se han centrado principalmente en el estudio de electrolitos de vanadio y en la optimización de materiales como electrodos y separadores, a fin de mejorar la eficiencia del sistema VRB.

Sin embargo, para poder asegurar el éxito de las RFB, además de la eficiencia, era fundamental atender a dos cuestiones: el aumento de la densidad de energía y la reducción de costes. En 2003, Skyllas-Kazacos propone el sistema vanadio-polihaluro (VBr), considerado como la segunda generación del sistema VRB [20]. En el último trabajo de Kim y *col.*[21] se presenta una versión avanzada del sistema todo-vanadio, donde el electrolito soporte comprende una mezcla de H_2SO_4 y HCl de modo que es posible aumentar la solubilidad de las especies de vanadio mientras se reduce la viscosidad de los electrolitos, mejorando la cinética y aumentando la densidad de energía del sistema VRB tradicional.

Una estrategia interesante para reducir costes es la parcial sustitución de los electrolitos de vanadio por otros capaces de funcionar en medio acuoso, proporcionando una diferencia de potencial adecuada. Por ejemplo, Wang et al. proponen en 2011 la combinación de pares de hierro y vanadio en baterías de flujo

(IVB) [22], donde la reducción de costes con respecto al sistema VRB es considerable, a expensas de perder algo de potencial de descarga.

También resultan interesantes otros sistemas de RFBs en los que se emplean reacciones redox entre especies con distintos estados de agregación, denominados como sistemas híbridos. Entre ejemplos más representativos de este grupo se encuentran la batería Zn/Br [23] y la batería todo-hierro [24], en los cuales la electrodeposición, de Zn o Fe respectivamente, tiene lugar en medio acuoso en el electrodo negativo durante el proceso de carga. Otros sistemas híbridos, como el plomo-ácido o el Zn/Ce, utilizan disolventes orgánicos a fin de aumentar la ventana de potencial y por tanto la densidad de energía del sistema. A continuación se comentan algunos detalles de los sistemas de RFBs más relevantes desarrolladas hasta la actualidad.

1.4.1. Fe/Cr

Como se ha comentado con anterioridad, el sistema hierro-cromo fue uno de los primeros en aparecer, fue desarrollado por Thaller durante la década de los 70 para la NASA [25] y ha sido ampliamente estudiado por otros grupos de investigación [26], entre los que destaca la Universidad de Alicante [27][28]. Algunas compañías japonesas han tratado de desarrollar este sistema bajo licencia de la NASA, sin embargo, no consiguieron grandes avances en cuanto al potencial de descarga y a la eficiencia que proporcionaba [13].

El electrolito positivo es una disolución acuosa del par férrico-ferroso ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), mientras que el electrolito negativo es una disolución del par crómico-cromoso ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$), ambos en medio ácido clorhídrico (HCl). Las reacciones de carga-descarga se pueden observar en la Tabla 1.3:

Tabla 1.3. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo Fe/Cr y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E^0 (V) vs SHE	OCV (V)
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	HCl	$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0.77	0.9-1.2
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$		$\text{Cr}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$	- 0.41	

El sistema funciona con un separador de tipo membrana de intercambio iónico (IEM), catiónica o aniónica, que permite el paso de algunos iones (H^+ o Cl^-) pero evita la mezcla de los electrolitos. Los electrodos son fibras o fieltros de carbón de bajo coste. Como se puede observar las reacciones de carga/descarga implican la transferencia de un solo electrón, lo cual simplifica mucho el mecanismo de transferencia resultando en

sobrepotenciales superficiales razonables sin necesidad de utilizar electrocatalizadores específicos.

La reacción del par redox de hierro ha sido ampliamente estudiada y existen gran cantidad de datos acerca de su cinética sobre distintos materiales electródicos. Se ha demostrado que dicha cinética es altamente reversible sobre electrodos de carbón o grafito, sin embargo no sucede lo mismo con el par $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$. La cinética de la reacción de reducción del cromo es sensiblemente más lenta que en el caso del hierro, por lo que es necesario utilizar electrocatalizadores para llevar a cabo esta reacción. Estos electrocatalizadores consisten en trazas de plomo y oro depositadas sobre el electrodo negativo.

El sistema Fe/Cr presenta potenciales de circuito abierto relativamente bajos, entre 0.9- 1.2 V. También se ha observado una mayor polarización durante el proceso de descarga que durante el proceso de carga, lo que se traduce en una menor eficiencia para el almacenamiento. Esta disminución en el potencial de salida durante la descarga se debe a la diferencia en los equilibrios de complejación del cromo en medio ácido clorhídrico durante los procesos de carga y descarga.

Este sistema opera a temperaturas relativamente elevadas ($\approx 65^\circ\text{C}$) para activar la cinética del par $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$, por lo que requiere de la utilización de cambiadores de calor para su correcto funcionamiento, implicando ciertas pérdidas de energía en el balance global. Además, el potencial negativo del cromo provoca la evolución de hidrógeno durante el proceso de carga, limitando también la eficiencia culómbica (CE). Otro aspecto importante que afecta al rendimiento de este sistema es la mezcla de electrolitos a través de la membrana o separador y el ensuciamiento de la misma. Ese cruce de especies se ha conseguido minimizar en gran medida mediante la mezcla de los electrolitos en ambas semiceldas.

Diversos prototipos de baterías de flujo basadas en Fe/Cr fueron desarrollados e instalados con paneles fotovoltaicos en la década de los 80 [8][16]. Sin embargo, los

resultados no fueron lo suficientemente satisfactorios como para su plantearse el escalado del proceso. Posteriores investigaciones de grupos japoneses permitieron mejorar los rendimientos y se construyeron prototipos de 10 kW (Kansai Electrical Power Co., Mitsui Ltd) que mostraron un ciclo de vida aceptable. A mediados de los 90, el grupo de Aldaz desarrolló una planta piloto de 0,1 MW. Debido a los problemas mencionados anteriormente, la investigación en baterías de flujo Fe/Cr fue abandonada hasta su redescubrimiento a principios del 2000 por parte de una compañía americana [29], Deeya Energy, en un momento en el que el precio del vanadio llegó a máximos históricos. El sistema Fe/Cr volvió a aparecer entonces como una prometedora alternativa a la batería VRB gracias a su considerable menor coste. Desde 2008, este sistema también lo comercializa EnerVault [30].

1.4.2. Bromo/ Polisulfuro (PSB)

En este tipo de baterías de flujo el electrolito positivo es bromuro de sodio (NaBr) y el negativo es polisulfuro de sodio (Na_2S_x), aunque el contraión (Na) puede sustituirse por otro. Estos reactivos son bastante abundantes, de coste razonable y muy solubles en medio acuoso. En la siguiente tabla (Tabla 1.4) se observan las reacciones que tienen lugar en los procesos de carga y descarga de estas baterías de flujo.

Tabla 1.4. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo PSB y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E^0 (V) vs SHE	OCV (V)
$\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$	NaBr	$3\text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_3^- + 2e^-$	$\text{Br}_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3\text{Br}^-$	+ 1.09	1.274
$\text{S}_4^{2-}/\text{S}_2^{2-}$	Na_2S	$\text{S}_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{S}_2^{2-}$	$2\text{S}_2^{2-} \leftrightarrow \text{S}_4^{2-} + 2e^-$	- 0.265	

En el sistema PSB se utilizan membranas selectivas de tipo catiónico (Nafion) que previenen la reacción directa entre el bromo y los aniones sulfuro, pero permiten el paso de cationes sodio (Na^+) a su través para equilibrar el balance de cargas a uno y otro lado de la misma. El electrodo del compartimento positivo es de grafito y el del compartimento negativo es de sulfuro de níquel poroso.

El potencial en circuito abierto que proporciona este sistema es de aproximadamente 1.3 V, aunque varía ligeramente en función de las concentraciones de especies electroactivas del electrolito y de los electrodos utilizados. Presenta un rendimiento de energía en torno al 70% a 40 mA/cm^2 , mientras que los costes estimados para este sistema son de unos 175 Euros/kWh almacenado.

Algunos de los problemas que presentan estos sistemas y que provocan pérdidas en el rendimiento del dispositivo se enumeran a continuación:

- No es posible evitar el paso de iones de un lado al otro de la membrana, provocando la mezcla y contaminación de ambas corrientes de electrolito y en consecuencia una sensible pérdida de rendimiento al cabo de ciertos periodos de tiempo.
- Dificultad para mantener concentraciones constantes en los electrolitos.
- Posible deposición de iones sulfuro sobre la membrana
- Formación de gases tóxicos : H_2S y Br_2

El sistema PSB fue patentado por Remick y posteriormente desarrollado por Regenesys Technology desde 1993 hasta 2006, fecha en la que fue adquirida por VRB Power y posteriormente por PrudentEnergy (China). Hasta esa fecha se desarrollaron tres series de sistemas PSB de 5, 20 y 100 kW además de un prototipo de 15 MW en Little Barford, UK. Dicho prototipo consiste en una planta de 120 módulos con 200 electrodos bipolares, membranas de Nafion 125 y dos tanques de electrolito de 1800 m³, con una capacidad para almacenar 120 MWh [8].

Posteriormente comenzaron a utilizarse electrodos de espuma de níquel y fieltros de carbón y membranas catiónicas tipo Nafion 117, sin embargo la eficiencia de este sistema se limitaba a un 77.2 % a una densidad de corriente de 40 mA cm⁻². En 2004 Regenesys cesó el desarrollo de este sistema por orden de la comisión de Little Barford y la tecnología fue adquirida por VRB Power.

1.4.3. Todo-Vanadio (VRB)

Este sistema es el que ha recibido mayor atención por parte de la comunidad científica y el que ha conseguido un mayor grado de desarrollo, escalado y comercialización. Numerosos grupos de investigación a lo largo de todo el mundo han conseguido importantes avances en el desarrollo de electrolitos, catalizadores, membranas y separadores para este sistema durante las tres últimas décadas, que han permitido obtener excelentes eficiencias.

El sistema VRB emplea disoluciones de vanadio en medio ácido sulfúrico, a una concentración de 2 M, límite de solubilidad del vanadio en dicho medio en un rango típico de temperatura de 5 a 40°C, que proporcionan una energía específica de unos 25 Wh/kg. Este valor de energía específica permite el uso de VRBs para aplicaciones estacionarias como la amortiguación de picos de potencia para redes eléctricas, el almacenamiento masivo de energía acoplado a fuentes de generación de origen renovable o como fuente de alimentación de emergencia en caso de apagón. Sin embargo, su aplicación en el sector transportes se encuentra actualmente limitada a nichos de mercado como caretilas elevadoras, algunos autobuses y furgonetas. Las reacciones electroquímicas involucradas en los procesos de carga y descarga del sistema VRB tradicional se muestran en la Tabla 1.5:

Tabla 1.5. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo VRB y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E ⁰ (V) vs SHE	OCV (V)
V ⁵⁺ /V ⁴⁺	Ácido sulfúrico	H ₂ O + VO ²⁺ ↔ VO ₂ ²⁺ + 2H ⁺	VO ₂ ²⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ ↔ VO ₂ ⁺	1	1.26
+ V ³⁺ /V ²⁺		+ e ⁻	+ H ₂ O	-0.26	
		V ³⁺ + e ⁻ ↔ V ²⁺	V ²⁺ ↔ V ³⁺ + e ⁻		

Los electrodos utilizados suelen ser fieltros de grafito y otros materiales basados en carbón (grafito, grafenos, etc) mientras que el separador consiste en una membrana de intercambio catiónico tipo Nafion [31].

La utilización del mismo elemento con distintos estados de oxidación en ambas semiceldas permite minimizar el impacto del cruce de especies a través de las membranas de Nafion, aunque no es posible eliminarlo por completo. Como resultado, la capacidad de la batería disminuye en cada ciclo. Actualmente, este es uno de los principales temas de investigación dentro del campo de las baterías de flujo y se están dedicando grandes esfuerzos para la búsqueda de nuevos materiales que permitan eliminar el mencionado cruce de especies y aumentar la eficiencia a menor coste.

Otra ventaja importante de este sistema es que todos los procesos ocurren en estado líquido, no hay formación de fases sólidas ni recristalización de reactivos. Sin embargo, es necesario un estricto control de la temperatura de operación ya que los iones V(V) precipitan a temperaturas superiores a 40°C, obligando a instalar cambiadores de calor para el correcto funcionamiento de la batería.

En cuanto a la eficiencia del sistema podemos decir que es superior al resto de sistemas propuestos como baterías de flujo. Las baterías de vanadio alcanzan eficiencias coulombicas del 90% y del 80% en energía a densidades de corriente de 40 mA/cm² en el sistema VRB tradicional [8] y de 80 mA/cm² en el sistema avanzado [21], debido a la alta reversibilidad de los pares redox utilizados. Además, el voltaje de operación es también superior al de otros sistemas en medio acuoso. Otras ventajas que ofrece el sistema VRB frente a otros son:

- Los electrolitos tienen una vida ilimitada por lo cual reemplazarlos no supone grandes costes, ya que se pueden reciclar una y otra vez.
- El estado de carga del electrolito se puede determinar de forma sencilla mediante la medida de la concentración de especies en la disolución o

mediante el potencial de celda, permitiendo conocer la capacidad del dispositivo en todo momento facilitando el sistema de control.

- Debido a que se introduce la misma disolución en todas las celdas no es necesario aplicar sobrecargas para la homogeneización del estado de carga en el stack de celdas, por tanto el riesgo de explosión por producción de hidrógeno desaparece.

El punto débil de este sistema es inevitablemente, el alto coste de la materia prima principal, el vanadio y el empleo de membranas de Nafion, que implican elevados costes de inversión. Para compensar los elevados costes de este sistema, diversos autores han trabajado en la en la optimización de los distintos componentes de la VRB, a fin de mejorar sus eficiencias.

Kim et al., (Pacific Northwest National Laboratory, USA) [21] han propuesto recientemente un prototipo de 1.1 kW/1.4 kWh basado en un sistema avanzado de VRB, en el que el electrolito soporte comprende una mezcla de HCl y H₂SO₄. Este sistema permite la operación de la batería a temperaturas superiores a 45°C, lo que permite extender el rango de temperatura de operación del sistema tradicional, eliminando la necesidad de un cambiador de calor y reduciendo los costes. La viscosidad del electrolito es menor, favoreciendo los mecanismos de difusión y reduciendo el consumo en bombeo, mientras que la conductividad aumenta. Además se ha observado cierto efecto catalítico del HCl sobre los procesos redox entre especies de vanadio, por lo que la cinética se ve favorecida en gran medida. Por tanto, la batería avanzada de vanadio proporciona mayores eficiencias que el sistema tradicional y una mayor simplicidad en cuanto a diseño y operación del proceso [21].

El descubrimiento y desarrollo de baterías VRB ha dado lugar al nacimiento de nuevas empresas y numerosos proyectos de I+D, principalmente en Asia y Estados Unidos. A

continuación se mencionan las compañías más importantes dedicadas a la comercialización de baterías de flujo basadas en vanadio:

- *V-Fuel PtyLtd (Australia):*
- *Sumitomo Electric Industries (SEI, Japan) [32].*
- *PrudentEnergy (China)[33].*
- *Enervault (Estados Unidos)[30].*
- *PacificCorp (Estados Unidos)[34].*
- *GEFC (Singapur)[35].*
- *Cellstrom GmbH (Austria)[36].*
- *Cellennium Company Ltd (Tailandia)[37].*
- *PrimusPower: Smart Grid Storage TM (Estados Unidos)[38].*
- *Vanadis Power (Alemania)[39].*

Entre algunos ejemplos de aplicaciones de las baterías VRB en instalaciones reales encontramos [8][16]:

- Un sistema UPS de 1.5 MW/1.5 MWh instalado por SEI en una planta de fabricación de supercondensadores en Japón (Tottori Sanyo Electric, 2001).
- Un amortiguador de picos de potencia de 275 kW/1 MWh instalado por SEI en la planta de generación eólica de Tomari Wind Hills (Hokkaido Power Wind, Japón, 2001).
- Un acumulador de 250 kW/1 MWh en el parque eólico Huxley Hill Wind Farm (King Island, Tasmania, 2003). Mediante la instalación de esta VRB se ha conseguido que hasta un 40% de la electricidad que circula por la red sea de

origen eólico, lo que ha permitido reducir las emisiones de combustibles en un 46% desde 2004.

- Un acumulador de 250 kW/ 2 MWh instalado para PacificCorp por VRB Power (Castle Valley, Utah, 2004). Se utiliza para el abastecimiento en zonas rurales.
- Una unidad de 100 kWh compuesta de stacks de 18 kW fabricados por Cellstrom (Austria) se instaló en Vierakker (Holanda, 2010) dentro de un programa para la integración energética conocido como 'FotonenBoer'/ 'PhotonFarmer' (Innovation Network/ Foundation Cour).

Es interesante también su integración en centrales termoeléctricas ya que permiten reducir la cantidad de combustible utilizado, disminuyendo sustancialmente tanto los costes del kWh almacenado como las emisiones de CO₂. Por ejemplo, la batería VRB de 0.8 MWh instalada en King Island (Australia) ha permitido reducir el consumo de combustible de la isla en un 46 % desde 2004 y las emisiones de CO₂ entre 2000 y 3000 toneladas al año.

1.4.3.1. Sistema Vanadio/Haluro/ Polihaluro (VBr)

El sistema vanadio/haluro/polihaluro (VBr), permite aumentar la concentración de vanadio hasta 3 o 4 M proporcionando densidades de energía específicas de 50 Wh/Kg, el doble de la que proporciona una batería VRB tradicional. Este sistema utiliza VBr en la semicelda negativa y HBr en la positiva. Sin embargo se observa una rápida caída de la capacidad debido al cruce de electrolitos, producido por la gran diferencia de presión osmótica entre ambas disoluciones. Para minimizar el efecto de la presión osmótica y el consiguiente cruce de electrolitos, se propuso el empleo del mismo electrolito en ambas semiceldas, dando lugar a la segunda generación del sistema VRB (G2 VBr).

Esta tecnología, propuesta por Skyllas-Kazacos en 2003, fue desarrollada entre 2005 y 2010 por la UNSW y V-Fuel Pty Ltd y patentada en 2008 [40][41]. Como electrolitos negativos se emplean disoluciones de los pares $\text{VCl}_2/\text{VCl}_3$ o $\text{VBr}_2/\text{VBr}_3$ y, disoluciones de los pares $\text{Br}^-/\text{ClBr}_2^-$ o $\text{Cl}^-/\text{BrCl}_2^-$ como electrolitos positivos. El electrolito soporte se compone de mezclas de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y distintas sales como NaBr, NaCl, etc, en altas concentraciones. En la Tabla 1.6 se representan las reacciones que tienen lugar en los procesos de carga y descarga de los dos sistemas descritos más arriba, VBr G1 y VBr G2:

Tabla 1.6. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo VBr y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E^0 (V) vs SHE	OCV (V)
$\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$	$\text{Cl}^-/\text{BrCl}_2^-$	$2\text{Br}^- + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{ClBr}_2^- + 2\text{e}^-$	$\text{ClBr}_2^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^- + \text{Cl}^-$	+ 1.09	1.35
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{VCl}_2/\text{VCl}_3$	$\text{VCl}_3 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{VCl}_2 + \text{Cl}^-$	$\text{VCl}_2 + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{VCl}_3 + \text{e}^-$	-0.26	
$\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$	$\text{Br}^-/\text{ClBr}_2^-$	$\text{Br}^- + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{BrCl}_2^- + 2\text{e}^-$	$\text{BrCl}_2^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Br}^- + 2\text{Cl}^-$	+ 1.09	1.35
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{VBr}_2/\text{VBr}_3$	$\text{VBr}_3 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{VBr}_2 + \text{Br}^-$	$\text{VBr}_2 + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{VBr}_3 + \text{e}^-$	-0.26	

Es necesaria la adición de cierta cantidad de iones bromo en el medio para asegurar la estabilidad de las distintas especies complejas de vanadio, aumentando la toxicidad del proceso en comparación con la batería VRB tradicional, cuyo electrolito soporte se basa en H_2SO_4 . El inconveniente de estas baterías se debe al potencial riesgo de formar bromo gas (Br_2) durante el proceso de carga que, además de ser tóxico, provoca la pérdida de capacidad y disminuye la eficiencia del dispositivo. Existe la posibilidad de utilizar agentes complejantes, como polietilenglicol y bromuro de tetrabutilamonio, para evitar la evolución de gas. Otra posibilidad es la de formar un electrolito en dos fases, donde la fase orgánica contiene los complejos de bromo durante el proceso de carga. Sin embargo, esto aumenta la complejidad del sistema mientras que los agentes complejantes necesarios son demasiado caros para su potencial aplicación industrial.

1.4.4. Zinc/Bromo

Este sistema híbrido fue el primero en aparecer en 1885 y ha recibido mucha atención como fuente de alimentación recargable debido a que presenta una buena densidad de energía, alto voltaje de salida, alta reversibilidad y utiliza reactivos abundantes y de bajo coste. Al igual que sucede en los sistemas de RFBs comentados hasta ahora, los electrolitos acuosos (ZnBr_2) que contienen las especies electroactivas son almacenados en tanques externos y recirculados al interior de la celda de reacción; sin embargo, su operación es algo más compleja debido a la formación y redisolución de electrodepositos de Zn sobre el electrodo negativo.

Cada celda contiene dos electrodos bipolares de carbón-polímero, donde tienen lugar las reacciones electroquímicas que se presentan en la Tabla 1.7:

Tabla 1.7. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo Zn/Br y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E^0 (V) vs SHE	OCV (V)
$\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$	ZnBr_2	$3\text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_3^- + 2e^-$	$\text{Br}_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3\text{Br}^-$	+ 1.09	1.8
Zn^{2+}/Zn		$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	- 0.76	

Para impedir la reducción de Br_2 (g) en el electrodo de zinc durante el proceso de carga se intercala un separador poroso entre ambos electrodos. Una segunda fase líquida se hace circular junto con el electrolito para atrapar el Br_2 (g) y así evitar que reaccione con el zinc. Dicha fase orgánica contiene agentes complejantes, como sales de amonio cuaternarias, con los cuales se asocia el bromo gas para formar una emulsión. Esta emulsión es insoluble en agua y viaja junto con el electrolito de nuevo a los tanques de almacenamiento, donde se separa por gravedad.

En el electrodo negativo se produce la electrodeposición de zinc durante el proceso de carga. Se requiere que dicho depósito sea homogéneo y poco rugoso para lo cual se añaden aditivos al electrolito que evitan el crecimiento de dendritas de zinc. Es recomendable que cada 10 ciclos de carga/ descarga aproximadamente se realice una operación de desplacado de zinc, o *stripping* en inglés, en el electrodo negativo para asegurar la eficiencia energética de la batería, que se sitúa en torno al 70% a 30 mA/cm² [8]. El sistema Zn/Br proporciona elevada energía específica, entre 65-75 Wh/Kg [3].

En muchas ocasiones se utilizan también intercambiadores de calor en el circuito de recirculación del electrolito negativo, ya que se requieren temperaturas entre 20 y 50°C para un correcto funcionamiento y control del proceso de electrodeposición de zinc.

Las desventajas que presenta este sistema se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Mayor complejidad del proceso al utilizar una corriente extractiva adicional: el diseño de tuberías, bombas y tanques se complica al transportar dos fases inmiscibles que además se deben separar en los tanques. Además las sales de amonio cuaternarias utilizadas como complejantes para el bromo son caras y al tener elevado peso molecular incrementan el peso final del dispositivo en detrimento de la energía específica que proporciona el sistema.
- El Br₂ es tóxico y provoca problemas de corrosión.
- Elevada autodescarga provocada por la redisolución de los depósitos de Zn en periodos de inactividad o espera.
- Existencia de fases sólidas: el Zn se deposita sobre los electrodos durante el ciclo de carga dando lugar a la formación de dendritas que en su crecimiento pueden llegar a perforar la membrana, provocando la mezcla de electrolitos e incluso un cortocircuito en la celda. Para evitar el crecimiento dendrítico se

añaden aditivos en el electrolito, de nuevo incrementando los costes y la complejidad del sistema al tener distintas especies en disolución. Además la densidad de corriente a la que se puede trabajar se ve también limitada para evitar el crecimiento descontrolado de dichas dendritas de Zn y así obtener depósitos uniformes y homogéneos del metal sobre la superficie del electrodo.

- La cinética del par redox de Zn es más rápida que para el par de Br provocando la polarización de dicho electrodo y en definitiva un fallo en la batería, por tanto es necesario utilizar áreas electródicas más grandes en el electrodo positivo, complicando de nuevo el diseño.
- Necesidad de termostatación del circuito de recirculación del electrolito negativo mediante intercambiadores de calor. Estos equipos deben diseñarse con materiales muy resistentes a la corrosión y por tanto de alto coste.

En definitiva todos estos inconvenientes se traducen en altos costes de diseño, eficiencia energética pobre y ciclo de vida limitado. RedFlow Ltd. construyó en Australia un prototipo de batería de flujo Zn/Br del orden de 1 MW de potencia con una eficiencia energética en torno al 74%. También se han aplicado otros halógenos a este sistema, como la batería Zn/ Cl, sin embargo se han observado los mismos problemas que en el caso del sistema Zn/Br. Actualmente estas baterías de flujo son comercializadas por Primus Power [38], Premium Power [42], y ZBB Energy Corp [43], con el objetivo de competir con las bien conocidas baterías NaS.

1.4.5. Todo-Hierro

Similar al diseño de la RFB híbrida basada en Zn/Br, se ha estudiado la posibilidad de utilizar pares redox de hierro como únicas especies involucradas en los procesos de carga y descarga de la batería, tratando de minimizar el problema de la mezcla de electrolitos a través de la membrana [23].

El hierro es una buena opción para este tipo de baterías ya que es abundante, de bajo coste, muy reversible sobre electrodos carbonosos y muy soluble en medio acuoso. Las reacciones que tienen lugar en los procesos de carga y descarga son las siguientes:

Tabla 1.8. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo todo-hierro y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E^0 (V) vs SHE	OCV (V)
Fe^{3+}/Fe^{2+}	Fe (II) en medio HCl	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0.77	1
Fe^{2+}/Fe^0		$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$	$Fe^0 \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0.3	

Al igual que en la batería de Zn/Br y la de plomo-ácido, la formación de fases sólidas en el electrodo es una complicación, sin embargo el hierro no presenta tantos problemas en cuanto al crecimiento dendrítico como el Zn. Además, la solubilidad de los pares de hierro en HCl es muy elevada, permitiendo aumentar la densidad de energía de este sistema con respecto a otros.

En la batería híbrida todo-hierro es necesario un estricto control del pH para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro y asegurar la estabilidad de los electrolitos. También se han encontrado grandes complicaciones relacionadas con la producción de hidrógeno en el electrodo negativo durante los procesos de carga. La formación de gas afecta drásticamente a la eficiencia de este sistema, que queda limitada a un 50%. La

adición de complejantes y aditivos puede ser una vía para mitigar la evolución de hidrógeno en el electrodo negativo, sin embargo, no es recomendable variar mucho la composición de los electrolitos, para evitar problemas de transporte a través de la membrana [44].

La empresa Energy Storage Systems está ofertando módulos basados en esta química con potencias en torno a 1 kW y capacidades en torno a 1 kWh, con unos costes muy bajos de unos 200 \$/kWh instalado [45].

1.4.6. Otros sistemas alternativos de RFBs

1.4.6.1. Plomo-ácido

Es una variante de la tradicional batería plomo-ácido y las reacciones que tienen lugar en los procesos de carga y descarga son las siguientes:

Tabla 1.9. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo plomo-ácido y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E^0 (V) vs SHE	OCV (V)
Pb^{4+}/Pb^{2+}	Pb (II) en ácido metanosulfónico	$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1.49	1.6
Pb^{2+}/Pb^0		$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	- 0.13	

Este sistema difiere del resto de baterías de flujo en que sólo es necesario un electrolito, por tanto se puede prescindir de membrana separadora reduciendo sustancialmente los costes de construcción y la complejidad del dispositivo. En el electrodo negativo se produce deposición de plomo metálico durante la carga y su posterior redisolución en el proceso de descarga. La formación de fases sólidas complica los mecanismos de transferencia de carga en el electrodo además una excesiva formación de sólido puede llegar a alcanzar la superficie del electrodo positivo, provocando el cortocircuito de la celda. Para evitar este crecimiento de sólido es muy importante controlar el potencial, además si se sobrepasa el límite de potencial se produciría la descomposición del disolvente con la consecuente descarga de hidrógeno, disminuyendo drásticamente la capacidad de almacenamiento. La eficiencia energética se limita al 50% a 40 mA/cm².

Se han explorado electrolitos soporte como ácido perclórico, ácido clorhídrico, ácido hexafluorosilícico y ácido tetrafluorobórico [8] aunque en la actualidad se trabaja en

ácido metanosulfónico [46]. Además se añaden aditivos como lignosulfonato de sodio para evitar la formación de depósitos dendríticos de plomo y controlar la rugosidad de dichos depósitos (se requieren depósitos metálicos uniformes y homogéneos sobre la superficie del electrodo). Esta sal también funciona como catalizador de la reacción del par Pb (II)/PbO_2 haciendo la cinética más rápida. Los electrodos positivos son de grafito y los negativos de níquel. Como inconveniente adicional a la formación de sólidos en esta batería, se encuentra la utilización de reactivos tóxicos como el plomo y de aditivos que incrementan los costes y el peso específico del sistema en detrimento de la densidad de energía. Esta batería de flujo se encuentra actualmente en etapa de investigación y desarrollo, por tanto no existen datos de prototipos a escala comercial.

1.4.6.2. Zinc/Cerio

La utilización de electrolitos orgánicos en RFBs es interesante ya que se pueden obtener potenciales de descarga más altos en una sola celda que en el caso de utilizar electrolitos acuosos, sin producir la ruptura del disolvente. Este hecho permite la utilización de muchos otros pares con potenciales fuera de la ventana de potencial del agua, sin embargo muchos de estos pares son poco solubles en medios orgánicos. El inconveniente de utilizar este tipo de electrolitos radica en su alto coste y en los potenciales riesgos medioambientales que implica su empleo.

Un ejemplo de sistema no acuoso es la batería de flujo basada en Zinc/Cerio desarrollada por Plurion Systems Inc [8]. Las ventajas de este utilizar este sistema son los altos potenciales de descarga que proporciona y las altas densidades de corriente que pueden aplicarse (400-500 mA cm⁻²). Las reacciones que tienen lugar en el dispositivo son las siguientes:

Tabla 1.10. Reacciones de carga/descarga del sistema de flujo Zn/Ce y potenciales estándar.

Par Redox	Electrolito	Carga	Descarga	E ⁰ (V) vs SHE	OCV(V)
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Ce ₂ (CO ₃) ₃ + ZnO en ácido metanosulfónico	Ce ³⁺ ↔ Ce ⁴⁺ + e ⁻	Ce ⁴⁺ + e ⁻ ↔ Ce ³⁺	+ 1.75	2-2.5
Zn ²⁺ /Zn		Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	Zn ↔ Zn ²⁺ + 2e ⁻	-0.76	

Gracias a la utilización de ácido metanosulfónico como electrolito [47], el potencial de carga de este sistema es de 2.5 V disminuyendo a 2 V en el proceso de descarga, proporcionando una eficiencia energética del 98% a 50 mA/cm² [48]. Tanto el electrolito positivo como el negativo contienen una mezcla de carbonato de cerio (III) (Ce₂(CO₃)₃) y óxido de zinc (ZnO) en ácido metanosulfónico. El separador es una membrana catiónica tipo Nafion patentada en el 2004.

Los electrodos positivos son de carbón y los negativos son de malla de titanio platinizada, aunque también se han investigado diferentes composites de carbón para este electrodo [49], [50]. En el electrodo negativo se produce la electrodeposición de Zn durante la carga y su posterior redisolución durante la descarga y en el positivo, la oxidación/ reducción del par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. La cinética de este par es lenta en comparación con la del zinc y además presenta problemas difusionales, por tanto, es necesario adaptar el diseño de la celda. Además de catalizar la reacción con ácido metanosulfónico, la distancia membrana-electrodo en el compartimento positivo es la mitad que en el caso del compartimento negativo. Dado que sobre el electrodo crecen depósitos de sólido y que el zinc es propenso a presentar un crecimiento dendrítico, no es posible disminuir esta distancia para fabricar una celda simétrica, más fácil y barata de construir.

1.5. Materiales y diseños empleados en la fabricación de baterías de flujo

1.5.1. Electrolitos

La química involucrada en el almacenamiento de energía en baterías de flujo redox (RFBs) es sencilla desde un punto de vista teórico. En general, consiste en la oxidación y reducción de dos pares redox solubles presentes en altas concentraciones en los electrolitos, en función de si se quiere almacenar o liberar energía. Aunque también se han propuesto sistemas que implican la formación y posterior redisolución de sólidos o incluso fases gaseosas, los sistemas que utilizan electrolitos líquidos presentan amplias ventajas frente a éstos en términos de rendimiento, vida útil del dispositivo, diseño de los componentes del sistema (bombas, tuberías, reactor, etc), mantenimiento y control.

Durante el periodo de carga, las especies contenidas en el electrolito negativo se reducen y las contenidas en el positivo se oxidan, dando lugar a una reacción redox global no espontánea ($E < 0$; $\Delta G > 0$) mientras que durante la descarga, las reacciones se invierten dando lugar a una reacción global espontánea ($E > 0$; $\Delta G < 0$) que permite la extracción de corriente eléctrica del dispositivo.

Desde un punto de vista ecológico y económico, resulta muy interesante la utilización de pares redox en medio acuoso, dada la menor toxicidad y coste de los disolventes necesarios para la preparación de los electrolitos; generalmente H_2SO_4 , HCl , HBr , en medio acuoso y acetonitrilo (ACN) y ácido metanosulfónico (MSA), en medio orgánico. El peso molecular de los electrolitos acuosos es menor, permitiendo obtener mayores densidades energéticas (kWh/kg) a menor coste.

En general, los electrolitos acuosos presentan cinéticas más rápidas que los medios orgánicos u otros disolventes como líquidos iónicos (IL's) o disolventes eutécticos (DES), debido principalmente a su menor viscosidad y muy superior conductividad iónica. Además, los procesos redox son más simples que en medios orgánicos, donde

los mecanismos de transferencia de carga comprenden múltiples etapas con formación de intermedios de reacción que ralentizan la velocidad global del proceso.

No obstante, la ventana de potencial que proporcionan los medios acuosos es considerablemente más reducida que en medios orgánicos, ya que los límites de potencial quedan determinados por las reacciones de oxidación del agua a oxígeno, en el límite positivo, y reducción de protones a hidrógeno, en el límite negativo ($\Delta E = 1.23\text{V}$), mientras que los medios orgánicos y los líquidos iónicos son estables en ventanas de potencial de hasta 4-5V [51].

Además de la cinética, la reversibilidad electroquímica (ver apartado 4.2) es otro factor clave a la hora de seleccionar un par redox para su aplicación en baterías recargables. La simetría en los procesos de oxidación y reducción de las especies aumenta la eficiencia en los procesos de carga y descarga e influye en la vida útil de los dispositivos. En este aspecto, los pares redox solubles presentan mayor reversibilidad que los empleados en sistemas híbridos como el Zn/Br (disolvente acuoso) o Zn/Ce (disolvente orgánico), donde se produce el crecimiento de una fase sólida. Los procesos de electrodeposición están sujetos a mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino, lo cual puede afectar a la reversibilidad del proceso global. Además deben tomarse especiales precauciones en la carga y el mantenimiento de estas baterías, para asegurar el correcto crecimiento de los depósitos y evitar la formación de dendritas. De igual forma sucede en la redisolución de los depósitos en la etapa de descarga, la aparición de capas pasivas y los fenómenos de corrosión son factores que afectan a la reversibilidad de los sistemas híbridos.

Por ello es esencial que la química utilizada en los electrolitos sea sencilla, evitando mecanismos de reacción en varias etapas que puedan dar lugar a reacciones parásitas y al desbalanceo del sistema. Por ejemplo, la evolución de gases en alguna de las semiceldas afectaría a la eficiencia de la reacción del par redox presente en esa

semicelda. Si en la otra semicelda no existen dichas reacciones secundarias, la conversión será mayor y al cabo del tiempo se produciría el desbalanceo en el estado de carga (SOC) de los electrolitos, llevando al sistema a condiciones de operación poco favorables e incluso peligrosas.

En definitiva, para conseguir un rendimiento óptimo en RFBs, los electrolitos deben cumplir los siguientes requisitos:

- Diferencia de potenciales redox lo más grande posible entre los dos pares utilizados, muy positivos para el electrolito positivo y muy negativos para el electrolito negativo, pero evitando alcanzar potenciales a los que se produzca la descomposición del disolvente.
- Alta reversibilidad electroquímica de los pares redox utilizados. Además, la cinética de las reacciones debe ser apropiada sobre superficies de carbón, de forma que se evite la adición de catalizadores que pueden incrementar los costes del electrolito.
- Alta solubilidad de las especies oxidadas y reducidas de los pares redox. De esta forma pueden obtenerse mayores densidades de energía, sin embargo, es necesario controlar la concentración ya que si es demasiado elevada puede provocar problemas de precipitación.
- Alta estabilidad química de todas las especies en disolución, de forma que se evite la utilización de aditivos como estabilizantes e inhibidores de la precipitación.
- Deben emplearse especies de bajo peso molecular y el intercambio electrónico debe ser el máximo posible, para minimizar el peso del dispositivo.
- Se debe evitar la utilización de pares redox que produzcan/consuman protones de modo que se eviten las fluctuaciones en el pH de los electrolitos acuosos.

- Abundancia y disponibilidad de las especies utilizadas; fácil extracción y purificación y, por tanto, bajo coste y producción distribuida a lo largo del planeta.
- Baja toxicidad y respetuosos con el medio ambiente.
- Facilidad para la purificación y/o el reciclaje de los electrolitos, de forma que su vida útil sea casi ilimitada.

Teniendo en cuenta la ventana de potencial operacional del agua y los requisitos enumerados más arriba, la utilización y estudio de electrolitos para su aplicación en RFBs en la actualidad se limita a unos cuantos pares redox, típicamente metales de transición, como Fe, V, Cr, Zn u otras especies como Br^- y S_2^{2-} . Sin embargo, existen muchas otras posibilidades si se investigan los mecanismos de complejación de estos y otros metales con distintos ligandos.

Es de vital importancia caracterizar además ciertas propiedades físicas de los electrolitos, tales como la densidad y la viscosidad, y su variación con la composición o la temperatura de trabajo. Estas propiedades determinan las condiciones de flujo, pero además, tienen una gran influencia en la respuesta electroquímica del sistema. Especialmente, la viscosidad influye en los mecanismos de difusión y transferencia de materia, afectando a la reversibilidad del proceso. Por último, es también muy importante determinar la conductividad de los electrolitos y su relación con la viscosidad y la respuesta electroquímica observada, a medida que se varía la composición de los mismos o la temperatura de operación. Todos estos parámetros, tanto los físicos como los electroquímicos, así como la estabilidad en disolución de las especies determinarán la composición óptima y la máxima concentración de especies que pueden ser utilizadas en la preparación de electrolitos, para su aplicación práctica en RFBs.

1.5.2. Electrodos

Los electrodos, normalmente de carbón o grafito, son meros soportes sobre los cuales se producen las reacciones de transferencia electrónica, por lo cual no sufren cambios en su composición ni estructura durante el proceso. Los electrodos más utilizados en este tipo de dispositivos se componen de materiales carbonosos como grafitos, carbones activos o fieltros de carbón [10], [15], [31]. Estos últimos se conocen como electrodos tridimensionales y proporcionan superficies de reacción superiores a los electrodos planos convencionales. Sin embargo, la utilización de este tipo de electrodos supone grandes pérdidas de carga cuando los electrolitos atraviesan la celda o reactor, y por tanto, la potencia de bombeo aumenta, haciendo más desfavorable el balance energético global del proceso y aumentando los costes de operación.

Es recomendable la utilización de electrodos de carbón ya que presentan un precio muy competitivo para su utilización a escala industrial. En el mercado puede encontrarse una amplia variedad de electrodos carbonosos aunque lo más común es aplicarles algún tipo de pretratamiento, bien químico o térmico, para aumentar la superficie específica disponible para la reacción o bien para introducir grupos funcionales que favorezcan el intercambio electrónico con las especies activas del electrolito [10].

Skyllas-Kazacos y sus colaboradores han realizado extensos estudios acerca de la modificación de estos materiales carbonosos mediante la introducción de electrocatalizadores tales como Pt^{4+} , Pd^{2+} , Au^{4+} , Mn^{2+} , Te^{4+} , In^{3+} e Ir^{3+} , con el objetivo de mejorar la reversibilidad y la cinética de los electrolitos de vanadio [31]. Los tres primeros, Pt^{4+} , Pd^{2+} y Au^{4+} , no resultaron apropiados dada su actividad catalítica para la producción de hidrógeno, sin embargo con el resto se observó una mejora en la actividad electroquímica de las distintas especies de vanadio. Dadas las dimensiones de las RFBs, es de vital importancia considerar el incremento de costes que supone la utilización de electrocatalizadores en la fabricación de los electrodos.

La exploración de nanomateriales como nanotubos de carbono [52] y óxidos de grafito (GO) y grafeno [53]-[55] ha recibido también mucha atención recientemente, dada su excelente actividad catalítica frente al vanadio. Sin embargo, todavía deben mejorarse propiedades como la conductividad de estos materiales, que limita la capacidad de los electrodos, de forma que pueda alcanzarse un compromiso entre actividad catalítica y reversibilidad del proceso.

1.5.3. Separadores

Los separadores son componentes clave que se utilizan para evitar el contacto entre electrodos (cortocircuito) y la mezcla de electrolitos en el interior de la celda. Sin embargo, deben ser permeables a cierto tipo de iones, para equilibrar el balance de cargas a un lado y otro de los mismos y permitir cerrar el circuito eléctrico. Los separadores deben ser estables en contacto con los electrolitos durante todo el rango de operación de la batería y para minimizar las pérdidas por resistencia, deben poseer alta conductividad iónica. Los separadores que se utilizan por excelencia en RFBs son las membranas de intercambio iónico, que pueden ser catiónicas o aniónicas, en función de las especies presentes en el electrolito. Tal como muestra la Figura 1.7, una membrana catiónica es aquella permeable al paso de cationes y una aniónica es aquella permeable al paso de aniones.

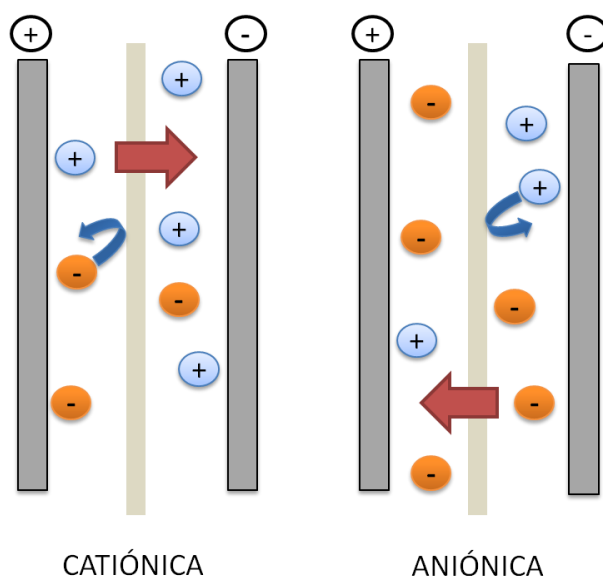


Figura 1.7. Membranas de intercambio iónico.

Las membranas catiónicas desarrolladas por Dupont a finales de los 60, Nafion (115, 117, 212, etc), son las más populares en el campo de las pilas de combustible y las baterías de flujo, dada su excelente estabilidad química frente a agentes oxidantes y en medios muy ácidos, y a su elevada selectividad al paso de protones. Las membranas

de Nafion proporcionan buenas eficiencias en la mayoría de RFBs; no obstante, la mezcla de especies a través de estas membranas no se ha conseguido evitar por completo a día de hoy, mientras que su utilización supone un incremento considerable de los costes de fabricación.

Se ha investigado la modificación de membranas de Nafion con el objetivo de aumentar su estabilidad y reducir el paso de especies de una semicelda a otra, mejorando la eficiencia del proceso de forma que puedan compensarse sus elevados costes [56]. Al aumentar la selectividad es posible aumentar la eficiencia energética (EE) del proceso, y esto es posible gracias a las interacciones que tienen lugar entre las especies electroactivas y los grupos funcionales introducidos, que evitan que dichas especies atraviesen la membrana.

Estudios recientes indican la mejora en la selectividad al paso de iones de vanadio de las membranas de Nafion mediante la introducción de partículas inorgánicas como SiO_2 , TiO_2 y fosfato de zirconio [56]-[59]. También pueden utilizarse polímeros orgánicos como polifluoruro de vinilideno (PVDF) para mejorar las propiedades de las membranas de Nafion, el cual permite evitar el abultamiento de las mismas, dada su estructura y resistencia [60].

La utilización de membranas ácido-base, como las basadas en SPEEK (sulfonated poly(ether ether ketone)) y PSf-ABIm (polysulfone-2-amide-benzimidazole), es otra opción interesante ya que se puede mejorar la selectividad mediante la interacción entre los grupos sulfónicos (ácidos) y los grupos amida (básicos)[61],[62].

Además de las membranas modificadas, también se ha explorado la posibilidad de recubrir membranas de Nafion con capas finas de algún material resistente a los iones de vanadio. Por ejemplo, Luo y colaboradores introdujeron con éxito una capa de polietilenimina (PEI) en la superficie de membranas Nafion, mejorando su selectividad [63]. También se han utilizado otros polímeros como el polipirrol [64] o multicapas de polielectrolitos complejos (PEC) [65].

Sin embargo, la introducción de grupos de intercambio aniónico en la estructuras hidrocarbonadas del Nafion puede producir la degradación de la membrana [62], afectando a su estabilidad en el sistema VRB. Por tanto, la aplicación de esos materiales compuestos está todavía en fase de desarrollo, debido además a las complicaciones encontradas en el escalado de los procesos de fabricación cuando se requieren grandes dimensiones de membrana.

Otra alternativa es la utilización de membranas de intercambio aniónicas, cuyo principio se basa en el intercambio de iones cargados negativamente como el Cl^- o el SO_4^{2-} . Entre las más populares se encuentran las japonesas Selemion (AMV, CMV, DMV) (Asahi Glass Corp) y Neosepta (ACM, AMX, etc) (Astom). Este tipo de membranas se utilizan en procesos de electrodiálisis como separadores entre la cámara de alimentación y la cámara de ácido. Además, se pueden emplear en otros campos como la producción de sal marina, purificación de fármacos o recuperación de partículas valiosas de aguas residuales. Estas membranas son más baratas que las anteriores de Nafion, sin embargo presentan problemas de estabilidad química en contacto con los electrolitos de vanadio [31].

Dado que el comportamiento de las membranas de intercambio iónico es todavía mejorable, considerando su elevado coste, se están comenzando a explorar otras alternativas en cuanto a separadores para RFBs. Recientes publicaciones [66]-[69] indican la utilización de separadores de tipo polimérico microporosos y otros materiales nanoporosos compuestos, típicamente empleados en baterías de plomo ácido, dado su considerable menor coste.

Estos materiales carecen de selectividad específica a iones, por tanto, el transporte se produce meramente por exclusión de tamaño de las moléculas (radio de Stockes) y por la velocidad de difusión de cada especie. La idea de separar iones de vanadio por exclusión de tamaño en los poros del separador ha sido aplicada con éxito, permitiendo obtener buenas eficiencias a altas densidades de corriente.

Dada su menor selectividad y conductividad, estos separadores presentan pérdidas de eficiencia energética de entre el 5 y el 10% en comparación con las membranas de Nafion en los sistemas VRB y Fe/V (IVB) [69], [70]. Sin embargo, mediante la introducción de distintos grupos orgánicos e inorgánicos, propiedades como el tamaño de poro o la selectividad pueden ser fácilmente modificadas y optimizadas para trabajar con cada sistema en concreto. Además son muy estables y su coste puede ser hasta 100 veces menor que en el caso de las membranas de intercambio iónico, por tanto, están recibiendo mucha atención últimamente dentro del campo de investigación y desarrollo de las baterías de flujo, donde la reducción de costes es una cuestión clave para su implantación definitiva.

1.5.4. Reactor electroquímico

Un reactor electroquímico es una asociación de celdas, interconectadas entre sí, en serie o paralelo, en función de los requerimientos en cuanto a voltaje e intensidad de la aplicación a la que se va a destinar la batería de flujo. Normalmente, se utilizan electrodos bipolares para minimizar el volumen del dispositivo y el empleo de materiales. Los electrolitos son introducidos dentro del reactor mediante distribuidores de flujo, que deben ser diseñados de forma que se asegure un flujo homogéneo sobre toda la superficie del electrodo. Generalmente se usan juntas intercaladas entre los distintos componentes del reactor para evitar la fuga de electrolito y unas placas en los extremos para poder unir todas las piezas por compresión.

Además de los electrolitos, los electrodos y las membranas, el diseño e ingeniería del reactor es crítico para reducir los costes de un dispositivo de flujo. Dado que el coste de operación se basa en la eficiencia del proceso, es de vital importancia que el diseño del reactor permita minimizar las pérdidas.

Un aspecto muy importante a tener en cuenta a la hora de diseñar un reactor para una RFB es la existencia de corrientes de fuga (shunt currents), producidas por la diferencia de potencial entre distintas celdas, en especial si se utilizan configuraciones de celda con electrodos bipolares [71]. Estas corrientes tienen un doble efecto, por un lado producen la derivación de la corriente efectiva del sistema produciendo una disminución en el rendimiento coulombico (CE). Por otro lado, provocan la autodescarga del sistema mientras este está en reposo o en proceso de descarga. Una forma de reducir estas corrientes de fuga es aumentando la resistencia eléctrica en los conductos del electrolito, bien aumentando su longitud o disminuyendo su sección, lo que implica una mayor pérdida de carga en el fluido y por tanto, mayor consumo de potencia en las bombas. Las corrientes de fuga también pueden minimizarse con el modelo hidráulico del reactor, en función de las necesidades de cada aplicación.

Pueden establecerse modelos de flujo en serie o en paralelo, en la Figura 1.8 se muestra un esquema de las dos configuraciones.

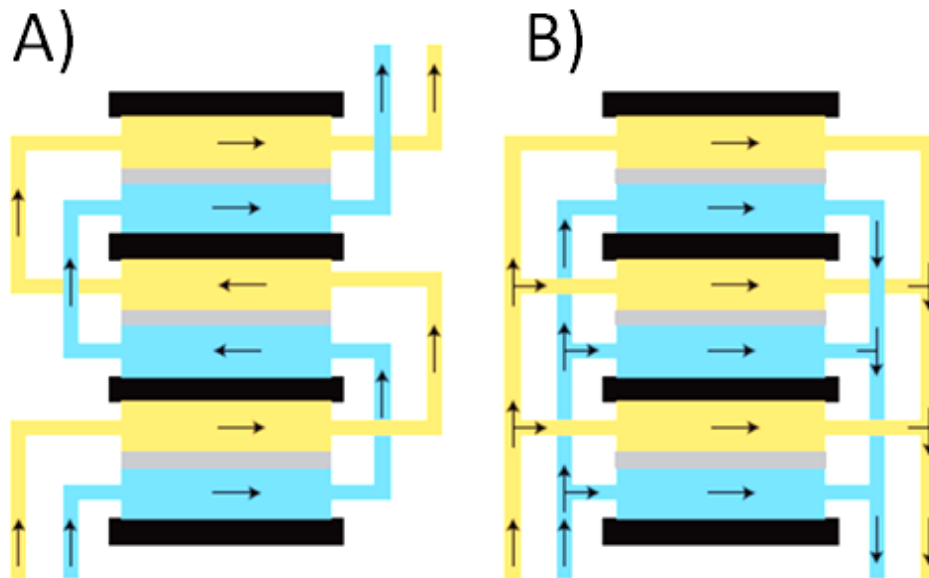


Figura 1.8. Configuraciones hidráulicas de flujo A) en serie y B) en paralelo dentro de un reactor para RFBs [71].

La ventaja de utilizar una configuración en serie es que las corrientes parásitas se minimizan. Dado que el mismo electrolito pasa sucesivamente por cada una de las celdas del reactor, una corriente parásita circulará entre una celda y la siguiente, limitando la caída de potencial debido a estas corrientes parásitas al potencial de una sola celda en el peor de los casos. En contraposición, con esta configuración se produce una gran pérdida de carga en el fluido al pasar por las sucesivas celdas por lo que se requiere mayor potencia en las bombas que lo impulsan, haciendo más negativo el balance energético global del proceso.

En una configuración hidráulica en paralelo, la misma disolución se introduce en cada una de las celdas del reactor, por tanto cada una de las celdas tiene el mismo estado de carga. En este caso, si la velocidad del flujo no es la adecuada pueden producirse corrientes parásitas en más de una celda, o en un caso extremo, en todas en cuyo caso la máxima caída de potencial no se limita a una celda sino al reactor completo. Sin

embargo, el control del flujo es más sencillo y no se requiere tanta potencia en las bombas como en el caso de una configuración en serie, dado que el caudal se divide entre el número de celdas del reactor, la pérdida de carga también [71].

✓ Distribuidores de flujo

En una configuración multielectrodo típica, los reactivos se distribuyen en paralelo por todos los compartimentos o canales. El análisis matemático de la fluidodinámica del sistema muestra que los caudales de reactivos son mayores en las celdas terminales del reactor que en las centrales. El parámetro de diseño crítico es la relación entre la pérdida de carga en el canal de alimentación y el canal de distribución del electrolito. La distribución del electrolito dentro de una celda se consigue mediante la inserción de distribuidores de flujo entre el electrodo y la membrana, tal como se observa en la Figura 1.9.

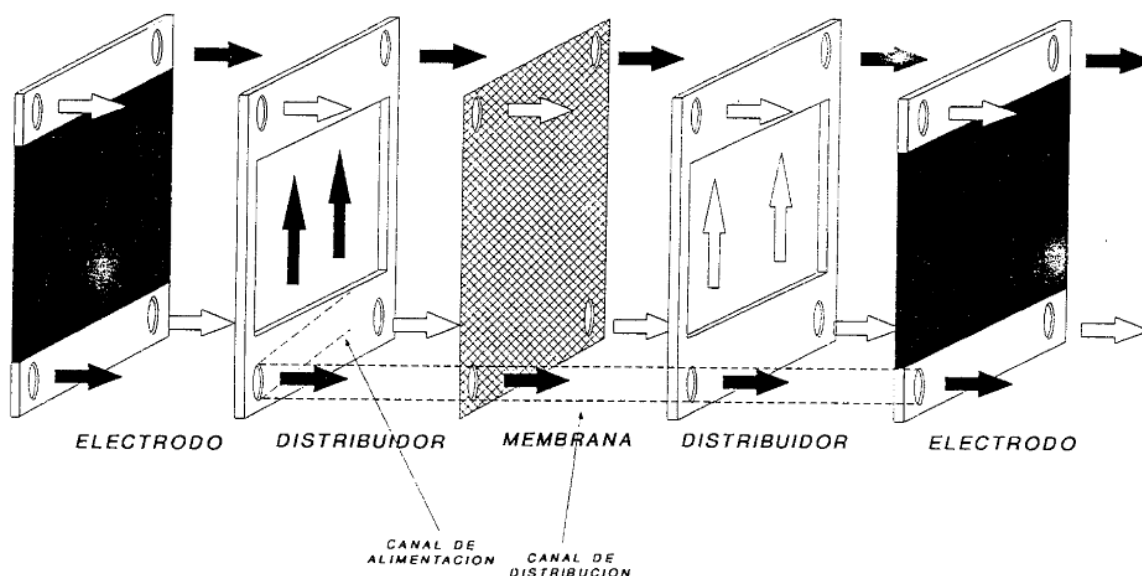


Figura 1.9. Distribución del flujo de electrolito en el interior de una celda. Flujo en paralelo [27]

Existen multitud de posibles diseños de celda para la distribución del flujo, desde los colectores hasta la superficie de los electrodos. Existen diferentes maneras de conseguir un flujo uniforme dentro del reactor:

- Emplear caudales elevados, de forma que se obtenga una buena distribución en las celdas centrales. Estudios realizados por la NASA demuestran que se puede obtener un buen funcionamiento del dispositivo si se utiliza un caudal 1.5 veces mayor al estequiométrico [25].
- Aumentar la pérdida de carga en los canales de alimentación de cada compartimento, disminuyendo su sección.
- Utilización de promotores de turbulencia en el interior de cada semicelda.

Todas estas opciones implican mayor potencia en las bombas, lo que dificulta la optimización de todos los factores que influyen balance energético del sistema. Un mal diseño de los distribuidores de flujo puede ocasionar la formación de gradientes de concentración que producen la polarización local de los electrodos y un aumento en la resistencia de la batería. El efecto de la polarización local es aún más acusado en configuraciones de electrodos bipolares, pudiendo incluso a llegar a invertir la polaridad en una celda, si la distribución de flujo no es homogénea.

Es esencial el desarrollo de modelos matemáticos que permitan simular el perfil de velocidades del electrolito y la distribución de densidades de corriente sobre la superficie del electrodo para optimizar el diseño de estos distribuidores de flujo, sin embargo, existen pocas investigaciones actualmente en este campo.

1.5.5. Integración del Sistema

✓ *Sistema de recirculación de electrolitos*

El balance de componentes que se requiere para la instalación de una batería de flujo se completa con la instalación de tuberías de PVC, o cualquier otro polímero resistente al contacto con los electrolitos y a las condiciones de operación, para transportar el electrolito desde los tanques al reactor, y de bombas de recirculación, que pueden ser centrífugas de arrastre magnético o de cualquier otro tipo que permita su operación en contacto con los electrolitos. Los impulsores suelen ser de PP u otros materiales como carburos de silicio. Normalmente es necesaria la utilización de variadores de frecuencia u otros mecanismos (válvulas, etc) que permitan regular el caudal de los electrolitos durante la operación de la batería.

✓ *Cambiadores de calor*

En muchas ocasiones también es necesario instalar cambiadores de calor para evitar que el dispositivo alcance temperaturas que provoquen la inestabilidad o precipitación de los electrolitos o de las reacciones redox que tienen lugar en su interior, tanto a bajas como a altas temperaturas. La utilización de intercambiadores de calor permite un control estricto de la temperatura del sistema, pudiendo instalar estos dispositivos en casi cualquier climatología dado que, en su interior, siempre se mantiene una temperatura constante. Sin embargo, su empleo incrementa la complejidad del proceso y, por tanto, los costes de fabricación y operación de los sistemas.

✓ *Unidad de Potencia (Power Conversion System , PCS)*

El PCS se encarga de cargar y descargar la batería, acoplando la potencia, la tensión y la frecuencia con la red local, en función de la producción/demanda. El PCS convierte corriente alterna en corriente continua de forma que pueda conectarse la batería a la red de distribución directamente. Además el PCS puede trabajar combinando potencia activa y reactiva para la optimización del funcionamiento global en la planta. Los

algoritmos que contiene el convertidor se encuentran totalmente integrados con el sistema de control, por tanto el PCS puede ser fácilmente reprogramado (en campo o de forma remota) para ajustarse a nuevas necesidades.

✓ *Sistema de Control*

El sistema de control consiste en un controlador lógico programable (PLC) y una interfaz HMI (Human Machine Interface) para una efectiva gestión de la potencia. La combinación de estos dos elementos constituye un completo sistema SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition), que permite supervisar y controlar variables de proceso a distancia, proporcionando comunicación con los dispositivos de campo (controladores autónomos) y controlando el proceso de forma automática por medio de un software especializado. También provee de toda la información que se genera en el proceso a diversos usuarios, tanto del mismo nivel como de otros usuarios supervisores. La ventaja de utilizar un sistema PLC es que se podría controlar el tiempo y la velocidad de carga de la batería en función de los precios reales de la electricidad en cada momento. Basándose en datos de demanda, estado de carga y diferencia de precio de la electricidad entre horas pico y valle, el controlador decide cuándo y a qué velocidad cargar o descargar la batería de flujo. Es por tanto un controlador dinámico que optimiza el proceso en tiempo real. Además se puede implementar el control de las distintas variables de proceso como el voltaje de celda, densidad de corriente, caudal de electrolito, temperatura, ORP, pH, etc, para asegurar el correcto funcionamiento del dispositivo en todo momento.

El PLC está integrado con el resto del sistema mediante comunicaciones estándar y puede accederse a él a través de redes como Internet, para el monitoreo del proceso y la supervisión del estado de las alarmas por control remoto. Este sistema SCADA puede acoplarse sin problema a otros sistemas de control SCADA para paneles fotovoltaicos o generadores eólicos, por ejemplo, de manera que pueda realizarse una gestión dinámica del suministro y almacenamiento.

1.6. Retos/ Futuro

A pesar de los grandes avances conseguidos en los 40 años de desarrollo de las baterías de flujo redox, todavía no se ha conseguido una penetración profunda de estos dispositivos de almacenamiento en el mercado energético. Como se ha comentado a lo largo de este capítulo, los retos más importantes para el éxito comercial de las baterías de flujo se centran en:

- ✓ Reducción de los costes de inversión y operación: mediante la utilización de materias primas y materiales de bajo coste. Es también importante la simplificación y optimización de los procesos, permitiendo la fabricación en serie de los dispositivos.
- ✓ Mejora de las eficiencias y el ciclo de vida: mediante el empleo de reacciones más reversibles y electrolitos más estables. Otros aspectos importantes a mejorar son la reducción del transporte de moléculas de agua y especies a través de los separadores y la producción de hidrógeno en el electrodo negativo durante la carga.
- ✓ Aumento de la energía específica (Wh/kg): mediante la utilización de pares redox de bajo peso específico y de materiales más ligeros para la construcción de los tanques y demás componentes del sistema.
- ✓ Aumento de la densidad de energía (Wh/L): es necesario aumentar la solubilidad de los pares redox en los electrolitos, para poder disminuir el tamaño de los tanques y poder considerar el empleo de baterías de flujo en aplicaciones móviles.

- ✓ Expansión del rango de temperatura de operación, de forma que pueda evitarse el empleo de cambiadores de calor.
- ✓ Optimización de los materiales electródicos, de forma que puedan alcanzarse altas densidades de corriente. Actualmente, los fieltros de carbón proporcionan densidades de corriente de hasta 100 mA/cm^2 , pero si se mejora su actividad podrían incluso alcanzarse valores superiores. El aumento en la densidad de corriente se traduce en la posibilidad de utilizar áreas de electrodo menores, que permitan minimizar el tamaño de los stacks de reacción y por tanto, reducir sus costes.
- ✓ Optimización de los caudales de electrolito durante la operación de la batería. Es necesario desarrollar estrategias para minimizar el cruce de electrolitos y el consumo en bombeo. La utilización de caudales asimétricos en cada uno de los electrolitos o la variación de los mismos en función del estado de carga son algunos procedimientos empleados para dichos fines [72], [73].
- ✓ Desarrollo de estrategias de control y gestión más eficaces, que permitan optimizar el funcionamiento de estas baterías una vez se integran en la red y facilitando la operación en control remoto de grandes instalaciones.
- ✓ Desarrollo de modelos para la simulación de los procesos a grandes escalas y la optimización de los diseños del reactor para aplicaciones en la escala de MW.

1.7. El cobre como alternativa

A pesar de su elevado coste, y dado que es uno de los productores mayoritarios (Tabla 1.11), China apuesta por la utilización de vanadio en baterías de flujo (VRB) para el almacenamiento masivo de electricidad en plantas de generación de origen renovable [74]. Esto podría suponer una auténtica revolución y la aparición de multitud de nuevas industrias en torno al vanadio a nivel mundial. Actualmente, gran parte de la extracción anual de vanadio, alrededor de 70000 toneladas, se destina a la fabricación de aleaciones resistentes para su aplicación en Defensa, Automoción o Aeronáutica. Según datos de American Vanadium Corp (2012, Bill Radvak, Director general), la utilización de vanadio también en baterías de flujo supondría un gran impacto en el mercado global de este metal, disparando el precio actual y encareciendo más aún el coste asociado al almacenamiento.

En este punto, es importante tener en cuenta la disponibilidad de recursos naturales y la producción anual. En el caso del vanadio, se estima que en las reservas naturales de todo el mundo existen unos 63 millones de toneladas de este metal, principalmente en Venezuela (35%), Rusia (17%), Sudáfrica (16%) y China (14%) [75], [76]. Según estos datos, en torno al 80% de la producción de vanadio proviene de países con inestabilidad política, lo cual puede afectar significativamente a la estabilidad del mercado.

Por tanto, parece clara la necesidad de buscar alternativas al vanadio, cuyo coste aumentará previsiblemente en los próximos años, comprometiendo la viabilidad de la comercialización de estas baterías de flujo. Pero no solo el coste y la disponibilidad de los recursos son factores a tener en cuenta a la hora de escoger un material para su aplicación en RFBs. El hierro y el zinc, también muy utilizados en baterías de flujo, son elementos muy abundantes y su coste es razonable para su utilización a gran escala, según los datos de la Tabla 1.11.

Tabla 1.11. Reserva mundial, extracción anual, procedencia y costes de los principales metales utilizados en baterías de flujo [77],[78].

Metal	Reserva mundial	Extracción Anual (2012)	Países Productores	Coste (2014)
Vanadio	63 MT	70 kT	Venezuela, Sudáfrica,	26
			Rusia, China	USD/kg
Zinc	190 MT	12 MT	China, Perú, Australia	2.3
				USD/kg
Hierro	--	2800 MT	China, Australia, Brasil,	0.11
			Rusia	USD/kg
Cobre	680 MT	17 MT	Chile, China, EEUU	7 USD/kg

Sin embargo, tras décadas de desarrollo, los sistemas Fe/Cr y Zn/Br no han conseguido imponerse en prestaciones al sistema todo-vanadio, debido a la necesidad de utilizar catalizadores para la reacción del cromo, a las complicaciones asociadas a la utilización de bromo y al crecimiento dendrítico en la deposición de zinc. A pesar de que su coste es superior al del hierro o el zinc, el cobre se produce en millones de toneladas al año a un coste razonable para su aplicación a gran escala, cuatro veces menor que el del vanadio, tal como se puede observar en la Tabla 1.11. Las reservas mundiales de cobre se estiman en unos 700 billones de toneladas y se encuentran repartidas por todo el mundo. La extracción anual de cobre asciende a los 17 millones de toneladas al año y se espera un crecimiento hasta los 28 millones de toneladas para el año 2016 (ICGS, Directory of Copper Mines and Plants).

Por otra parte, el cobre es un metal duradero por lo que se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas o pureza. Esto se traduce en que podríamos considerar también a casi todo el cobre en uso en la actualidad como parte de las reservas mundiales de este metal [79]. En 2011, el ICSG estimó que más del 30% del consumo de cobre provino de materiales reciclados e incluso algunos países dependen de este cobre reciclado para satisfacer su demanda interna [79]. Sin embargo, la demanda global no puede cubrirse solamente mediante el reciclaje y la extracción sigue siendo imprescindible.

Atendiendo a los retos futuros que presentan las RFBs comentados en el apartado 1.6, en el presente trabajo se ha investigado la aplicación de pares redox de cobre en medio acuoso, con el objetivo de proponer sistemas de RFB alternativos que puedan proporcionar algunas ventajas en cuanto a simplicidad de operación, empleo de materiales y coste frente a los sistemas basados en las químicas de vanadio, hierro o zinc, utilizados por excelencia en las actuales RFBs.

A lo largo de la presente investigación se ha prestado especial atención a las siguientes cuestiones, con el objetivo de fortalecer algunos de los puntos débiles de esta tecnología:

- ✓ Utilización de electrolitos acuosos y de especies de bajo peso molecular, a fin de obtener una elevada energía específica (Wh/Kg) en el sistema.
- ✓ Utilización de altas concentraciones de especies electroactivas, por encima de 2M, a fin de obtener altas densidades de energía (Wh/L) en el sistema.
- ✓ Eliminación de compuestos tóxicos o muy oxidantes dentro del sistema, de forma que se reduzcan los requerimientos de las membranas y separadores.
- ✓ Utilización de procesos redox favorables, de modo que se puedan eliminar los catalizadores y otros aditivos en los electrolitos, simplificando la operación de la batería y permitiendo la utilización de materiales de bajo coste.
- ✓ Ampliación del rango de temperatura de operación del sistema por encima de 40-50°C, temperaturas máximas de operación de los sistemas VRB y Zn/Br respectivamente, de forma que se reduzcan los requerimientos del cambiador de calor y por tanto, simplificando el diseño y la operación de la batería y reduciendo los costes.

- ✓ Optimización de los parámetros de operación como la densidad de corriente, la temperatura y el caudal de electrolito, a fin de obtener las mejores prestaciones del sistema reduciendo el consumo energético de los cambiadores de calor y de los sistemas de bombeo de electrolitos.
- ✓ Búsqueda de materiales resistentes y de bajo coste para la integración del sistema, de forma que se pueda asegurar un ciclo de vida apropiado para estos sistemas.

REFERENCIAS

- [1] D. H. Doughty, P. C. Butler, A. A. Akhil, N. H. Clark, J. D. Boyes; The Electrochemical Society Interface (Fall 2010).
- [2] T. Nguyen, R. Savinell ; The Electrochemical Society Interface (Fall 2010).
- [3] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) 55-79.
- [4] Technology Roadmap. Energy storage. OECD/IEA, 2014.
- [5] <http://www.ecovive.com/centrales-segun-la-afluencia-del-caudal>. Último acceso agosto 2014.
- [6] <http://storelectric.com/how-caes-works.html>. Último acceso agosto 2014.
- [7] <http://beaconpower.com/carbon-fiber-flywheels/>. Último acceso agosto 2014.
- [8] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh, J. Power Sources 160 (2006) 716-732.
- [9] M. Zhang, M. Moore, J. S. Watson, T. A. Zawodzinski, R. M. Counce, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) 1183-1188.
- [10] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, F. Xing, J. Phys. Chem. Lett., 4 (2013) 1281-1294.
- [11] V. Viswanathan, A. Crawford, D. Stephenson, S. Kim, V. Sprenkle, Journal of Power Sources 247 (2014) 1040-1051.
- [12] M. R. Mohamed, F.C. Walsh, DOI 978-1-4244-2601-0 (2009) 551-557.
- [13] M. Bartolozzi, J. Power Sources 27 (1989) 219-234.
- [14] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 1137–1164.
- [15] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, Adv. Func. Mater. 8 (2013) 970-986

- [16] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, Renewable and sustainable Energy Reviews 29 (2014) 325-335.
- [17] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources 22 (1988) 59-57.
- [18] I. Tsuda, K. Nozaki, K. Sakuta, K. Kurokawa, Solar En. Mat. Solar Cells, 47 (1997) 101-107.
- [19] L. Joerissen, J. Garche, Ch. Fabjan, G. Tomazic, Journal of Power Sources, 127 (2004) 98-104.
- [20] M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources 124 (2003) 299-302.
- [21] S. Kim, E. Thomsen, G. Xia, Z. Nie, J. Bao, K. Recknagle, W. Wang, V. Viswanathan, Q. Luo, X. Wei, A. Crawford, G. Coffey, G. Maupin, and V. Sprenkle, J. Power Sources, 237, 300 (2013).
- [22] W. Wang, S. Kim, B. Chen, Z. Nie, J. Zhang, G. Xia, L. Li, Z. Yang, En. Env. Sci. 4 (2011) 4068-407.
- [23] P. Lex, B. Jonshagen, J. Power Eng 13 (1999) 142.
- [24] L.W. Hruska, R. Savinell, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 18-25.
- [25] M. A. Hoberecht, L. H. Thaller, DOE/NASA/12726-13, TM-82707 (1981).
- [26] C.Y. Yang, J. Appl. Electrochem. 12 (1982) 425.
- [27] G. Codina Ripoll; Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante (1992).
- [28] V. Clíment Llorca; Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante (1987).
- [29] <http://www.deeyaenergy.com/> . Último acceso agosto 2014.
- [30] <http://www.enervault.com/> . Último acceso agosto 2014.
- [31] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, Electrochim. Acta 101 (2013) 27-40.
- [32] www.sumitomocorp.co.jp/. Último acceso agosto 2014.
- [33] www.pdenenergy.com/. Último acceso agosto 2014.
- [34] www.pacificorp.com/. Último acceso agosto 2014.
- [35] www.gefc.com/. Último acceso agosto 2014.
- [36] www.cellstrom.com/ . Último acceso agosto 2014.

- [37] www.vanadiumbattery.com/ Último acceso agosto 2014.
- [38] <http://www.primuspowers.com/> . Último acceso agosto 2014.
- [39] <http://www.vanadispower.com/> . Último acceso agosto 2014.
- [40] M. Skyllas-Kazacos, Vanadium/Polyhalide Redox Flow Battery, US Patent 7,320,844 B2 (January 2008).
- [41] M. Skyllas-Kazacos, Vanadium Halide Redox Flow Battery, US Patent 7,976,974 B2 (July 2011).
- [42] <http://www.premiumpower.com/> Último acceso agosto 2014.
- [43] <http://www.zbbenergy.com/> Último acceso agosto 2014.
- [44] A. K. Manohar, K. M. Kim, E. Plichta, M. Hendrickson, S. Rawlings, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan, The Electrochemical Society, Abstract 141, 223rd ECS Meeting (2013).
- [45] www.energysoragesystems.com/. Último acceso agosto 2014.
- [46] A. Hazza, D. Pletcher, R. Wills, J. Power Sources, 149 (2005) 103.
- [47] P.K. Leung, C. Ponce de León, C.T.J. Low, A.A. Shah, F.C. Walsh, J. Power Sources 196 (2011) 5174-5185.
- [48] B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, and M. Kumagai, Electrochim. Acta, 47 (2002) 3971-3976.
- [49] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, Electrochim. Acta, 113 (2013) 412-423.
- [50] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, J. Power Sources, 206 (2012) 497-503.
- [51] M. H. Chakrabarti, F. S. Mjalli, I.M. Al-Nasher, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori, C. T. J. Low, Adv. Func. Mater 30 (214) 254-270.
- [52] Z. González, S. Vizireanu, G. Dinescu, C. Blanco, R. Santamaría, Nano Energy, 1 (2012) 833-839.
- [53] Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, Carbon 50 (2012) 828-834.

- [54] Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez, *Nano Energy* 2 (2013) 1322-1328.
- [55] Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez, *J. Power Sources* 241 (2013) 349-354.
- [56] D. Chen, S. Kim, V. Sprenkle, M. A. Hickner, *J. Power Sources* 231 (2013) 301-306.
- [57] J.Y. Xi, Z. H. Wu, X. P. Qiu, L. Q. Chen, *J. Power Sources* 166 (2007) 531-536.
- [58] X. G. Teng, Y. T. Zhao, J. Y. Xi, Z. H. Wu, X. P. Qiu, L. Q. Chen, *J. Membr. Sci.* 341 (2009), 149-154.
- [59] S. Sang, Q. Wu, K. Huang, *J. Membr. Sci.* 305 (2007) 118-124.
- [60] Z. Mai, Z. S.; H. M. Zhang, X. F. Li, S. H. Xiao, H. Z. Zhang, *J. Power Sources* 196 (2011) 5737-5741.
- [61] Q. T. Luo, H. M. Zhang, J. Chen, D. J. You, C. X. Sun, Y. Zhang, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 553-558.
- [62] X. S. Zhao, Y. Z. Fu, W. Li, A. Manthiram, *RSC Adv.* 2 (2012) 5554-5556.
- [63] Q. T. Luo, H. M. Zhang, J. Chen, P. Qian, Y. Zhai, *J. Membr. Sci.* 311 (2008) 98-103.
- [64] J. Zeng, C. P. Jiang, Y. H. Wang, J. W. Chen, S. F. Zhu, B. J. Zhao, R. Wang, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 372- 375.
- [65] J. Y. Xi, Z. H. Wu, X. G. Teng, Y. T. Zhao, L. Q. Chen, X. P. Qiu, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1232-1238.
- [66] H. Z. Zhang, H. M. Zhang, X. F. Li, Z. S. Mai, J. L. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1676-1679.

- [67] H. Z. Zhang, H. M. Zhang, X. F. Li, Z. S. Mai, W. P. Wei, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6299–6303.
- [68] X. Wei, L. Li, Q. Luo, Z. Nie, W. Wang, B. Li, G. Xia, E. Miller, J. Chambers, Z. Yang *J. Power Sources* 218 (2012) 39-45.
- [69] X. Wei, Z. Nie, Q. Luo, B. Li, V. Sprenkle, W. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 160 (8) (2013) 1215-1218.
- [70] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Adv. Func. Mater* 8 (2012) 970-986.
- [71] Christian Blanc; Tesis Doctoral de la Escuela Politécnica Federal de Lausanne (2009).
- [72] K. Knehr, E. Agar, C. Dennison, A. Kalidindi, E. Kumbur, *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2012) A1–A14.
- [73] K.W. Knehr, E.C. Kumbur, *Electrochem. Comm.* 23 (2012) 76–79.
- [74] K. L. Huang, X. G. Li, S. Q. Liu, N. Tan, L. Q. Chen, *Renewable Energy*, 33 (2008) 186–192.
- [75] J. F. Papp, E. L. Bray, D. L. Edelstein, M. D. Fenton, D. E. Guberman, J. B. Hedrick, J. D. Jorgenson, P. H. Kuck, K. B. Shedd, A. C. Tolcin, United States Geological Survey (USGS), Reston, Virginia (2008).
- [76] La minería en cifras, informe 2012, Consejo Minero Chileno.
- [77] www.infomine.com/. Último acceso Agosto 2014.
- [78] London Metal Exchange; www.lme.com/. Último acceso Agosto 2014.
- [79] The World Copper Factbook 2013, International Copper Study Group.

2. Objectives

The aim of the present investigation is to develop alternative redox flow battery systems (RFBs) for the electrochemical storage of power generated from renewable sources, regarding reducing the manufacturing costs of the most developed and available RFB systems, such as the all-vanadium (VRB). Therefore the general objectives were mainly three:

1. Propose and develop alternative chemistries, different from vanadium, cheaper and environmentally friendlier than the electrolytes typically employed in RFB technologies. The new redox couples must be stable and highly soluble in aqueous media. Meanwhile they must show fast kinetics, appropriate redox potential and high electrochemical reversibility degree at graphite electrodes, eliminating the use of catalysts and other additives. Hence, it may be possible to reduce the costs of the system, not only by the substitution of the electrolytes themselves, but also by the simplification of the process and the employment of low cost materials, both in the electrodes and separators.
2. Application of the new electrolytes in real flow cells at laboratory scale and study of their cycling performance and stability in different RFB configurations.
3. Development and application of useful methodologies and procedures to study and characterize new redox chemistries regarding and their potential application in RFB technologies.

In order to reach these main objectives, it is required to fulfill some others specific tasks, which are listed below:

- 1.1. Study the degree in electrochemical reversibility of the Cu(II)/Cu(I) redox couple, comparing its performance with other couples widely used in RFBs, such as the Fe(III)/Fe(II) or the V(V)/V(IV) redox couples.
- 1.2. Study the influence of the composition of the supporting electrolyte in the electrochemical performance, in the stability in solution and in the physical properties of the electrolytes.
- 1.3. Identify and study the effect of different variables, such as temperature, state of charge and total copper and chloride concentrations, in the degree in electrochemical reversibility, as well as in the physical properties of the copper-chloride electrolytes.
- 1.4. Optimize the composition of the electrolytes, progressively increasing the concentrations in copper from 1M up to 3M, or even more if possible.

Regarding the second general objective:

- 2.1. Build a Cu/V redox flow battery at laboratory scale and characterize its performance and stability using different materials as separators, for instance ionic exchange membranes and polymeric separators, under different operational conditions of current density, temperature and flow rate.
- 2.2. Build a hybrid all-copper redox flow battery at laboratory scale employing inexpensive materials, such as graphite or stainless steel electrodes and PVC/Silica nanoporous composite separators. Study the performance and the stability of the battery under different operational parameters, such as current density, temperature and flow rate.

Lastly, the third group of specific objectives is:

- 3.1. Development and application of systematic electrochemical tests based on the combination of typically used techniques, such as cyclic voltammetry, chronopotentiometry and rotating disk electrode. These tests would provide information about the redox behavior of the electrolytes and their performance in a real flow battery.
- 3.2. Development and application of procedures to determine the physical-chemical properties of the electrolytes, such as density, viscosity, conductivity and open redox potential, and their stability with respect to temperature and time.
- 3.3. Development and application of other auxiliary techniques, such as microscopy, which may provide valuable information about the morphology of the materials involved in the different processes.

2. Objetivos

La finalidad de la presente investigación es el desarrollo de sistemas de baterías de flujo (RFBs) alternativos para el almacenamiento electroquímico de energía generada a partir de fuentes renovables, tratando de reducir los costes de fabricación de algunos de los sistemas de RFBs más desarrollados en la actualidad, como el todo-vanadio (VRB). Por tanto, los objetivos principales fueron principalmente tres:

1. Proponer y desarrollar químicas alternativas al vanadio, más baratas y menos contaminantes que las empleadas en los electrolitos más utilizados en RFBs. Los nuevos pares redox deben ser estables y altamente solubles en medio acuoso. Además, deben presentar cinéticas rápidas, un potencial redox apropiado y alta reversibilidad electroquímica sobre electrodos de carbón, muy utilizados en estas tecnologías, eliminando la presencia de catalizadores y otros aditivos. Todo esto permitiría reducir los costes del sistema, no sólo por la sustitución de los electrolitos de vanadio, sino también debido a la simplificación del sistema y al uso de materiales más baratos.
2. Aplicación de los electrolitos en celdas de flujo reales a escala de laboratorio. Estudio y caracterización de su comportamiento y estabilidad durante el ciclado en distintas configuraciones de RFBs.
3. Desarrollo y aplicación de metodologías útiles y originales para el estudio y caracterización de nuevos electrolitos y de su comportamiento durante su operación en una celda de flujo.

Para poder cumplir estos objetivos, será necesario desarrollar otras tareas específicas, las cuales se muestran a continuación:

- 1.1. Estudio del grado de reversibilidad electroquímica del par redox Cu(II)/Cu(I), comparando su comportamiento con el de otros típicamente utilizados en RFBs como los pares de Fe(III)/Fe(II) o de V(V)/V(IV).
- 1.2. Estudio de la influencia de la composición del electrolito soporte en las propiedades físicas y electroquímicas de los electrolitos de cobre y en su estabilidad en disolución, en un amplio rango de temperaturas.
- 1.3. Identificación y evaluación de la influencia de distintas variables como la temperatura, la composición y el estado de carga en el grado de reversibilidad y en las propiedades físico-químicas de los electrolitos de cobre.
- 1.4. Optimización de la composición de los electrolitos de cobre, aumentando progresivamente la concentración entre 1 y 3M, o incluso más si fuera posible.

Con relación al segundo objetivo general, podemos definir los siguientes puntos:

- 2.1. Construcción de una batería Cu/V a escala de laboratorio. Caracterización de sus prestaciones y estudio de su estabilidad utilizando diferentes materiales como separadores; por ejemplo, membranas de intercambio iónico y separadores poliméricos, y bajo distintas condiciones de operación (densidad de corriente, temperatura y caudal de electrolito).
- 2.2. Construcción de una batería todo-cobre a escala de laboratorio utilizando materiales de bajo coste, tanto en los separadores como en los electrodos, como por ejemplo grafito, acero, etc. Estudio de la estabilidad y caracterización de las prestaciones de este sistema bajo distintas condiciones de operación (densidad de corriente, temperatura y caudal de electrolito).

Finalmente, las subtarefas asociadas al tercer objetivo general son:

- 3.1.Desarrollo y aplicación sistemática de ensayos de caracterización electroquímica basados en técnicas utilizadas comúnmente como la voltametría cíclica o la cronopotenciometría y su combinación con otras como el electrodo de disco rotatorio. Estos ensayos proporcionarán información acerca de la actividad redox de los electrolitos y sobre su comportamiento en una batería de flujo real.
- 3.2.Desarrollo y aplicación de procedimientos para la determinación de las propiedades físico-químicas de los electrolitos, como la densidad, la viscosidad, la conductividad o el potencial redox (ORP), y de su estabilidad con la temperatura a lo largo del tiempo.
- 3.3.Desarrollo y aplicación de técnicas de caracterización analíticas auxiliares como la microscopía, para determinar la morfología de los elementos de los distintos sistemas de RFBs propuestos.

3. Metodología Experimental

3.1. Materiales y métodos de preparación

3.1.1. Electrolitos

En el presente estudio se ha trabajado principalmente con disoluciones ácidas concentradas de cobre y vanadio en medio cloruro, variando la composición del electrolito soporte mediante el empleo de distintas fuentes de cloruro tales como sales cloradas; NaCl (> 99%, Sigma-Aldrich) y CaCl_2 (> 99.99%, polvo anhidro, Sigma-Aldrich) y ácido clorhídrico; HCl (37%, Panreac).

Para la adición de especies electroactivas se seleccionaron sales cloradas de los distintos metales; CuCl, CuCl_2 y VCl_3 , debido a su alta solubilidad en medio acuoso. Los electrolitos basados en cloro-complejos de cobre se prepararon utilizando distintas concentraciones de cobre, entre 1 y 3M, a partir de sales como CuCl_2 dihidratado (> 99% pureza, Sigma-Aldrich) y CuCl (97%, Acros Organic). La preparación de los electrolitos es sencilla; en primer lugar se disuelve el electrolito soporte (CaCl_2 , HCl o mezclas de ambos) y, cuando la disolución está clara y sin presencia de precipitados, se añade la sal de cobre y se agita a unos 60°C hasta su total disolución. Una vez disueltas todas las sales se lleva a temperatura ambiente y se enrasan las disoluciones en un matraz aforado.

Se utilizó una atmósfera de argón o nitrógeno durante la preparación de los electrolitos que contenían CuCl, para evitar la posible oxidación de los iones cuprosos. Si no es necesaria una concentración de cobre total en el electrolito muy exacta, se puede reducir el Cu(II) presente en la disolución mediante la agitación del electrolito en presencia de cobre metálico, gracias a la reacción de comproporciónación del cobre, descrita por la Ecuación 6.3. Una vez todo el Cu(II) presente se ha reducido, las disoluciones de CuCl, inicialmente de color verde-marrón, se tornan completamente

transparentes. Este procedimiento es una manera simple, rápida y eficaz de purificar los electrolitos de cobre, tal como se comentará en el Capítulo 6.

Las disoluciones de vanadio se prepararon a partir de VCl_3 (97% pureza, Acros Organic), disolviendo la sal tras la adición de electrolito soporte y controlando la temperatura, ya que la reacción entre el cloruro de vanadio y el agua es altamente exotérmica y puede resultar violenta si la temperatura es demasiado elevada. En este caso, también fue importante trabajar con atmósfera de argón o nitrógeno, para evitar la oxidación del V(III) a V(IV) y V(V) durante la preparación de los electrolitos. En este caso se prepararon electrolitos de VCl_3 a 1 y 2M, con concentraciones de HCl de 3 y 6M respectivamente.

3.1.2. Membranas y separadores

Para poder determinar la aplicabilidad real de los electrolitos estudiados en baterías de flujo, se construyeron distintos prototipos de baterías, Cu/V y todo-cobre, utilizando diferentes tipos de separadores a fin de evaluar su comportamiento en dichos sistemas. Durante estos estudios, se utilizaron separadores de naturalezas muy distintas, desde meros tamices donde el transporte se produce en función del tamaño de las especies y su movilidad, hasta membranas de intercambio iónico con selectividades específicas al paso de ciertos iones.

La utilización de membranas de intercambio aniónico tales como Fumasep FAB (Fumatech) o Selemion AMV (AGC) resulta atractiva desde un punto de vista práctico dada su gran resistencia y estabilidad química, y la sencillez en su manipulación. Estas membranas no requieren de tratamientos especiales antes de ser utilizadas, con la única precaución de que permanezcan siempre húmedas y se eviten rasgaduras en su superficie. Las membranas se almacenaron en agua ligeramente salada, o agua del grifo, protegidas de la luz para evitar el crecimiento de algas. Algunas de sus propiedades más importantes se recogen en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Propiedades físicas de las membranas de intercambio iónico utilizadas en este estudio [1][2]

Membrana	Selemion AMV	Fumasep FAB
Espesor (μm)	130	100
Contraión	Cl ⁻	Cl ⁻
Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2.5	< 1
Nº Transporte Contraión	> 0.96	>0.96

Las membranas Nafion 117 (Dupont), utilizadas por excelencia en baterías de flujo y pilas de combustible, presentan un espesor de 183 micras, algo superior al de las membranas aniónicas. Son permeables al paso de protones y su conductividad es de mínimo 0.1 S/cm at 25°C [3]. Sin embargo, la manipulación de las membranas

catiónicas tipo Nafion es algo más complicada. Antes de realizar el ensamblaje, es necesario realizar un pretratamiento de la membrana con el objeto de eliminar todos los contaminantes superficiales y aumentar su conductividad protónica. Las membranas de Nafion se trataron sumergiéndolas en distintos medios, cada uno de los cuales se mantuvo a ebullición durante 1 hora. La secuencia de tratamientos fue:

1. Agua destilada para hidratar la membrana y disolver los contaminantes superficiales.
2. Solución de peróxido de hidrógeno al 3% para eliminar los contaminantes orgánicos presentes en la superficie de la membrana.
3. Agua destilada para enjuagar la superficie e hidratarla.
4. Ácido sulfúrico 0,1 M para eliminar los contaminantes metálicos presentes en forma iónica y sulfatar la superficie.
5. Agua destilada, se repite este paso para eliminar el ácido sulfúrico de la superficie a la vez que se hidrata la membrana.

Tras el tratamiento la membrana fue almacenada sumergida en agua desionizada para evitar su deshidratación y la adhesión de contaminantes.

Los separadores poliméricos, Daramic HP (Daramic LLC), y los composites nanoporosos, Amersil S10 (Amer-Sil), utilizados en la presente investigación tampoco necesitaron un pretratamiento o cuidados especiales durante su manipulación. Únicamente se tuvo la precaución de limpiarlos con abundante agua desionizada, para eliminar contaminantes y humedecerlos antes de ensamblarlos en el reactor, con el objetivo de evitar la formación de grietas o fisuras durante el proceso de apriete de los tornillos que unen las piezas del reactor de flujo.

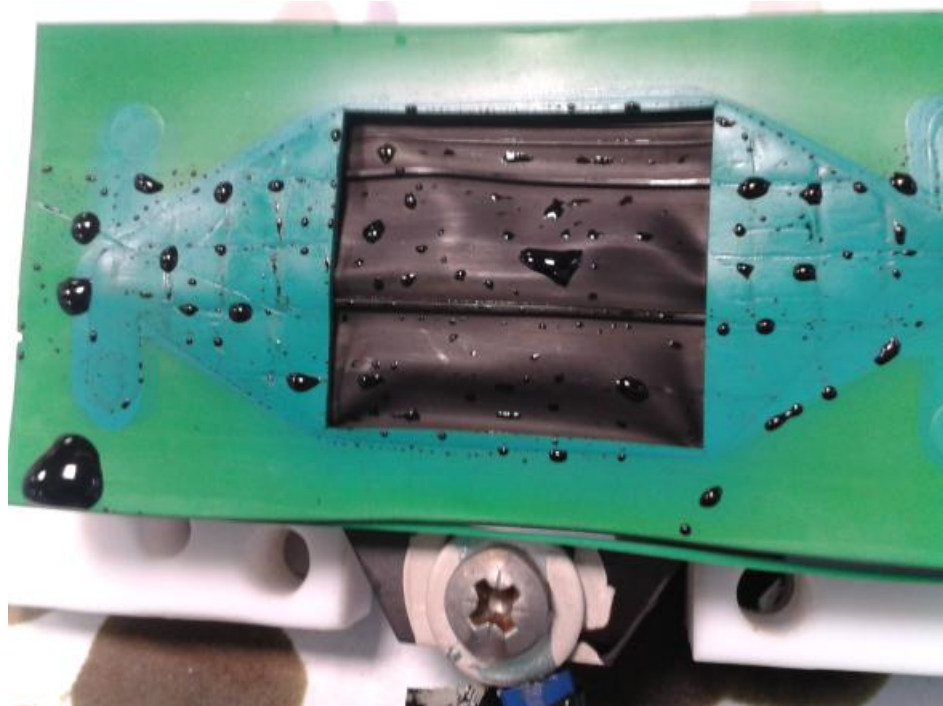


Figura 3.1. Separador Daramic HP montado en la celda de flujo del sistema Cu/V.

Los separadores poliéricos Daramic HP que se utilizaron, Figura 3.1, se componían de polietileno y sílice, para aportar estabilidad química y porosidad respectivamente. Los separadores Amersil S10 consisten en un composite similar de PVC y sílice. Las propiedades más importantes de estos separadores se muestran en la Tabla 3.2, a continuación:

Tabla 3.2. Propiedades físicas de los separadores poliméricos utilizadas en este estudio [4][5].

Propiedad	Unidades	Daramic HP	Amersil S10
Espesor	μm	200	600
Porosidad	%	60	70
Tamaño de poro	μm	-	0.08
Resistencia eléctrica	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.055	0.102

3.1.3. Electrodos

Del mismo modo que en el apartado anterior, se construyeron distintos prototipos de batería de flujo híbrida todo-cobre utilizando soportes electródicos diferentes para la evaluación de su comportamiento en dicho sistema. Como material de referencia se utilizó grafito, dadas sus buenas propiedades y bajo coste, pero también se exploró la posibilidad de utilizar acero (A316, Goodfellow) y titanio (99% pureza, Goodfellow) como electrodos negativos.

En la figura 3.2 se observan imágenes de los electrodos de grafito y acero utilizados en el montaje de la batería todo-cobre, tras alguno de los ensayos realizados en este trabajo.

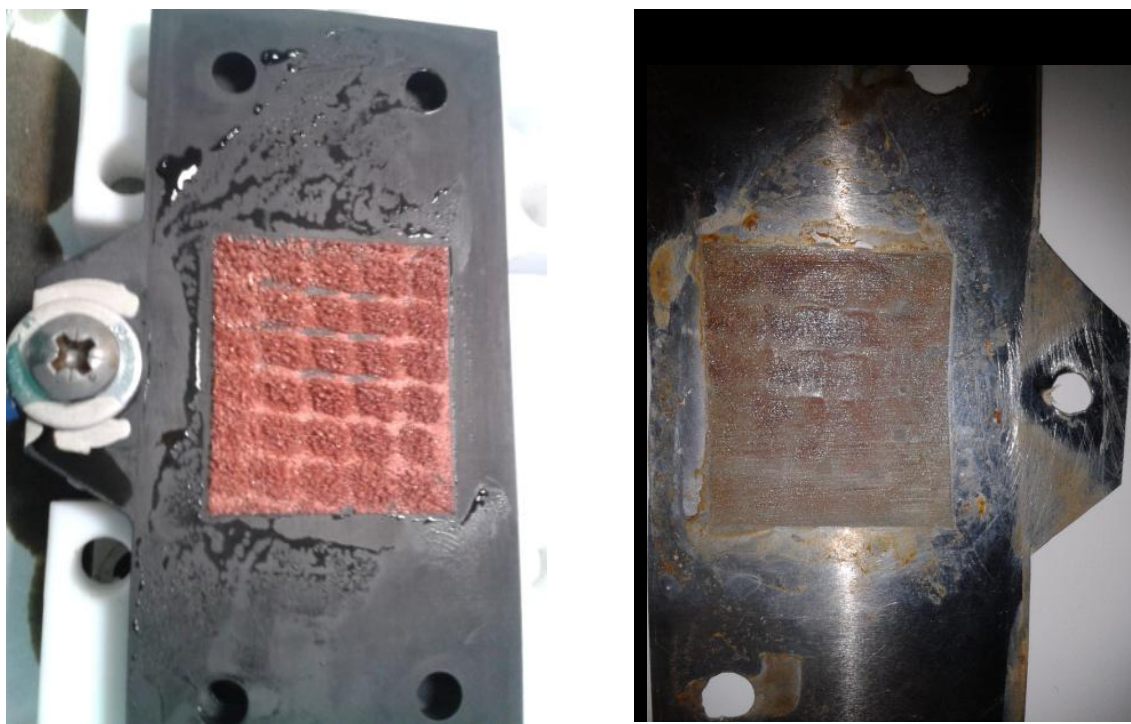


Figura 3.2. A la izquierda, imagen de un electrodo de grafito y a la derecha, de un electrodo de acero con electrodeósitos de cobre en sus superficies tras haber sido utilizados en ensayos de carga y descarga de la batería todo-cobre.

Ninguno de los electrodos empleados recibió pretratamientos antes de ser utilizados en la batería, aparte de una exhaustiva limpieza con agua destilada para la eliminación de contaminantes. En el caso del grafito, la limpieza se realizó con HCl diluido a fin de eliminar las especies de cobre que pudieran haber quedado adsorbidas en la superficie.

Las conexiones con los terminales del potencióstato se realizaron mediante conectores hembra soldados a un cable de cobre que se fijó al electrodo mediante una conexión con tornillo y tuerca, tal como se observa en la Figura 3.3. Además se aplicó pintura de plata para mejorar la conductividad en las conexiones. Cuando la resistencia medida desde el electrodo al terminal del potencióstato era igual o inferior a 0.1 Ohms aproximadamente, la conexión se daba por buena.



Figura 3.3. Detalle de la conexión mediante tornillo-tuerca del electrodo de grafito al potencióstato. Las conexiones se cubrieron con pintura conductora de plata, para asegurar un mejor contacto y proteger las conexiones.

3.1.4. Celdas electroquímicas de vidrio

El estudio fundamental de los procesos electroquímicos de los diferentes pares redox presentados en ese trabajo se realizó principalmente mediante voltametría cíclica, tal como se comentará más adelante. Para la aplicación de dicha técnica en la caracterización de electrolitos de cobre y vanadio se utilizaron celdas comerciales de vidrio en configuración de tres electrodos.

El electrodo de trabajo consistía en una barra de grafito (pureza 99.999 %, Sigma-Aldrich) con un área efectiva de 1.6 cm^2 , controlada mediante un recubrimiento de teflón en la superficie lateral del electrodo. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y como contraelectrodo, una malla de platino de área considerablemente superior a la del electrodo de trabajo (grafito). La distancia entre el electrodo de trabajo y el de referencia era de unos 2 cm aproximadamente, por lo que se asumió cierta imprecisión en las medidas debido al efecto de las pérdidas Óhmicas.

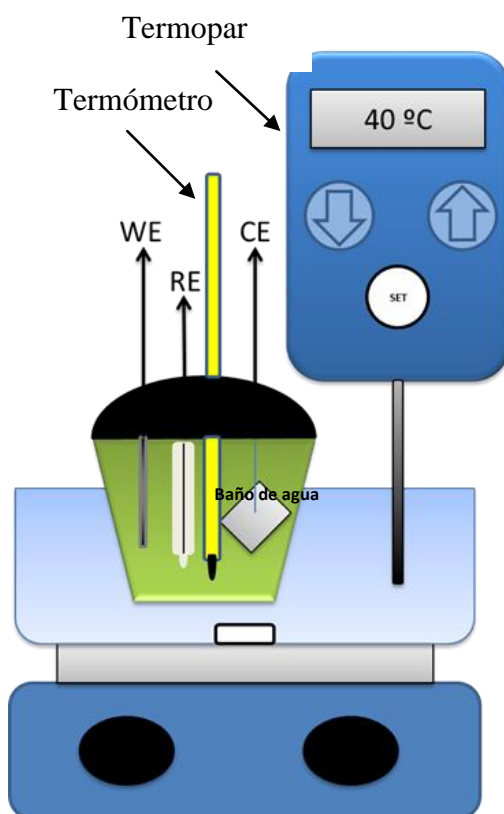


Figura 3.4. Esquema del montaje experimental de la celda de tres electrodos con control de temperatura en el baño y el interior de la celda.

Las celdas se rellenaron con 100 mL de disolución en cada caso y para la eliminación del oxígeno disuelto en los electrolitos, se aplicó burbujeo con argón durante media hora antes de comenzar las medidas electroquímicas. La temperatura se controló mediante la utilización de un baño termostático (termopar + termómetro), tal como se observa en el esquema del montaje experimental de la Figura 3.4.

3.1.5. Celdas de flujo

Las celdas de flujo empleadas en la realización de la presente Tesis, se construyeron a partir del reactor comercial tipo filtro-prensa (Micro Flow Cell, Electrocell) de 10 cm² de área de electrodo que se muestra en la Figura 3.5. En general, los ensayos se realizaron utilizando los electrodos de grafito proporcionados por el fabricante del reactor, sin embargo, en algunos experimentos el electrodo negativo se sustituyó por chapas metálicas de acero (A316, Goodfellow) y titanio (99 % pureza, Goodfellow), a fin de evaluar el comportamiento de distintas superficies electródicas. La medida de los potenciales de cada uno de los electrodos fue posible gracias a la inserción de un electrodo de pseudoreferencia (hilo de Platino) en la semicelda positiva, cercano a la superficie del electrodo positivo pero sin tocarlo.

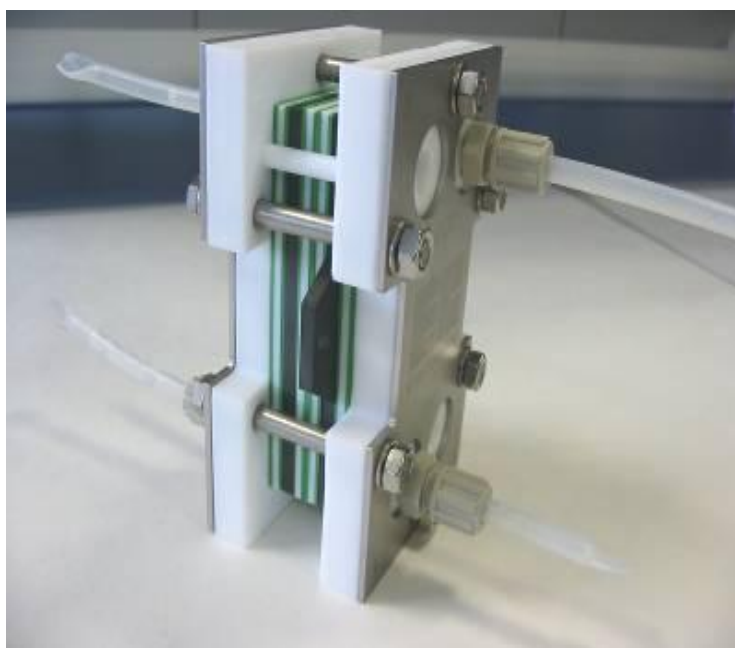


Figura 3.5. Imagen del reactor o celda de flujo de Electrocell (MFC) de 10 cm² de área activa utilizado para la realización de la presente investigación.

Para asegurar la distribución homogénea de los electrolitos sobre la superficie de los electrodos se utilizaron distribuidores de flujo y promotores de turbulencia en ambas semiceldas, tal como se observa en la Figura 3.6.



Figura 3.6. Distribuidor de flujo y promotor de turbulencia de PVC utilizados en la construcción de las celdas de flujo. Esta imagen en concreto pertenece al sistema todo-cobre, por tanto el depósito de cobre sobre el electrodo se observa con claridad detrás de la malla de PVC.

Dado el alto contenido en cloruros y la acidez de los electrolitos, se utilizaron polímeros resistentes (PVC, Teflon) en todos los componentes presentes dentro del reactor. Las juntas de sellado eran de Viton®.

Como ya se ha comentado en el apartado 3.1.2, se utilizaron distintos tipos de separadores, desde composites de PVC/Silica y separadores poliméricos hasta distintos tipos de membranas de intercambio aniónico y catiónico, en función del sistema de batería de flujo estudiado y la composición de los electrolitos.

A pesar de que el diseño de los reactores no fue optimizado para su aplicación específica en las distintas configuraciones de batería de flujo propuestas en este trabajo, Cu/V y todo-cobre, la utilización de estas celdas de flujo permitió evaluar conjuntamente el comportamiento de los electrolitos de cobre y de otros componentes del sistema, como separadores y electrodos, durante la operación de dichas baterías, bajo distintas condiciones experimentales de temperatura y caudal de electrolito controlados.

3.1.6. Montaje de las baterías de flujo

Para el montaje de las distintas configuraciones de batería de flujo estudiadas, Cu/V y todo-cobre, el reactor de flujo descrito anteriormente se integró con los tanques de electrolito y las bombas de impulsión mediante su conexión con tubos de PVC (Nalgene®, diámetro interno 3.6 mm, suministrados por Fisher), especialmente indicados para el contacto con HCl, que presentaron una apropiada estabilidad química en contacto con los electrolitos de cobre y de vanadio. En la Figura 3.7 se muestra la conexión de los tubos con el reactor.



Figura 3.7. Conexiones de los tubos de PVC con la entrada y la salida de una de las semiceldas del reactor de flujo utilizado en este estudio.

La oxidación de especies en contacto con el oxígeno atmosférico es una de las grandes complicaciones experimentales cuando se trabaja con ciertos electrolitos en baterías de flujo. Dadas las altas concentraciones de especies electroactivas empleadas y los volúmenes mínimos necesarios para el correcto funcionamiento de los circuitos hidráulicos, los tiempos de cada ensayo son largos, desde días hasta semanas completas, por tanto la presencia de oxígeno puede alterar en gran medida la

composición de los electrolitos, produciendo el desbalanceo en los estados de carga de los mismos y suponiendo grandes pérdidas de eficiencia.

Para mitigar el efecto de la difusión de oxígeno dentro del sistema, se utilizó burbujeo con argón en el interior de los recipientes de almacenamiento de electrolito, especialmente cuando se trabajaba con electrolitos de vanadio, dada la inestabilidad del V(II) en presencia de aire [6]. Una vez optimizado el montaje experimental, ver Figura 3.8, se desarrollaron recipientes herméticos termostatzados, que permitieron eliminar el burbujeo continuo del sistema y mantener constante la temperatura de los electrolitos durante todo el ensayo. De este modo, los electrolitos eran burbujeados únicamente antes de ser introducidos en los tanques.

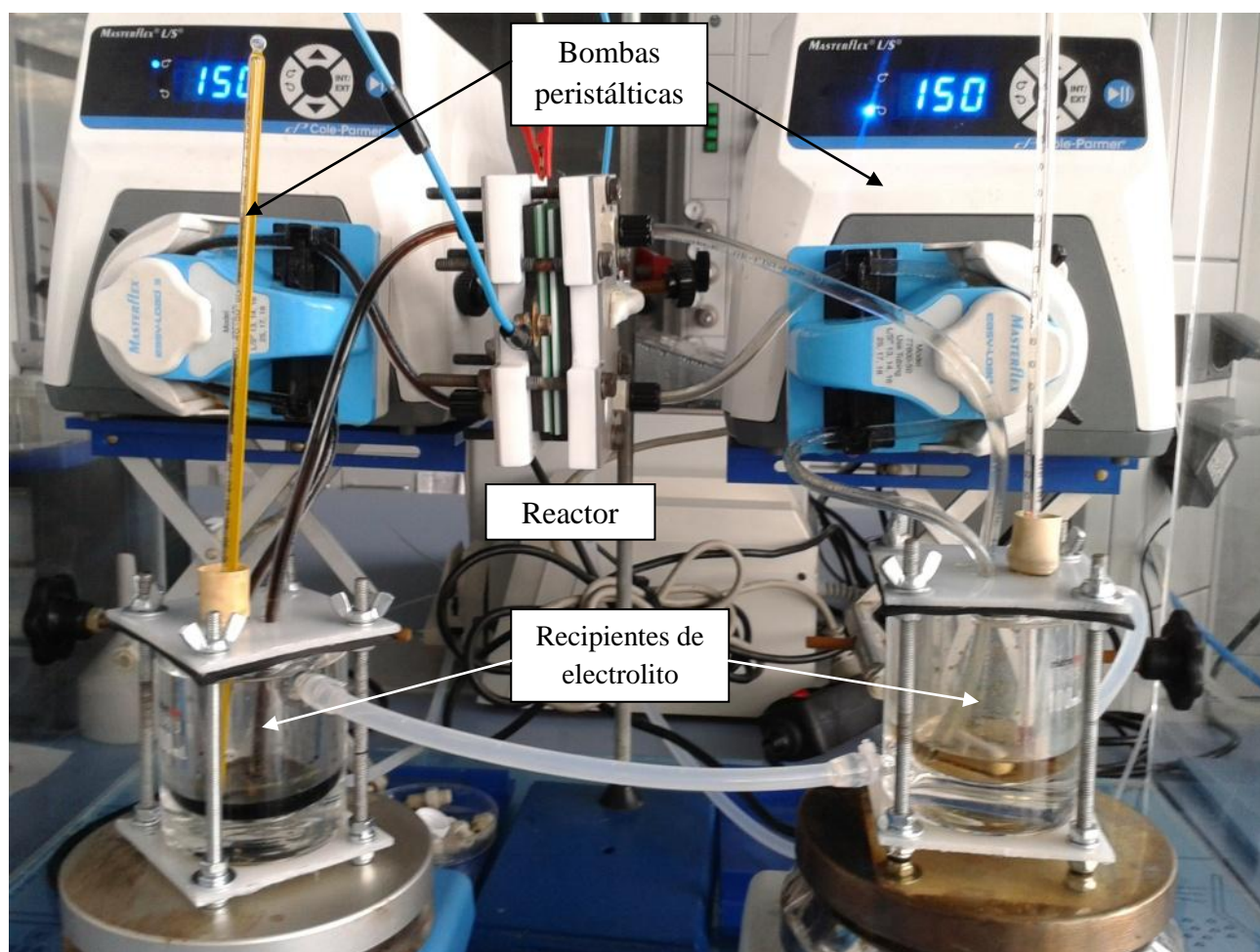


Figura 3.8. Montaje experimental de la batería de flujo todo-cobre, utilizando tanques herméticos y termostatzados.

Para la impulsión de los electrolitos desde los recipientes de almacenamiento hasta la entrada del reactor, se utilizaron sendas bombas peristálticas (Masterflex EasyLoad) en cada uno de los circuitos de electrolito, permitiendo regular los flujos de electrolito de manera precisa y sencilla. Además, para la correcta homogeneización de las especies presentes en cada uno de los electrolitos, se aplicó agitación magnética en las disoluciones de los recipientes de almacenamiento durante toda la duración de los experimentos.

3.2. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los componentes del sistema

3.2.1. Densidad y viscosidad

La densidad y la viscosidad de los electrolitos son dos propiedades muy importantes a tener en cuenta a la hora de considerar la aplicación de dichos electrolitos en baterías de flujo. La densidad es una medida de la masa del fluido por unidad de volumen mientras que la viscosidad representa la oposición de un fluido al movimiento, debido a resistencia que produce la cohesión molecular entre las láminas de dicho fluido cuando se somete a deformaciones tangenciales. Estas propiedades determinan por tanto el régimen de circulación de los fluidos mediante el número de Reynolds :

$$Re = \frac{V \cdot D \cdot \rho}{\mu}$$

Ecuación 3.1

Donde V es la velocidad del fluido, D es el diámetro de la tubería y ρ y μ son la densidad y viscosidad absoluta del fluido respectivamente. Además, son parámetros que influyen en la ecuación de Bernoulli, utilizada en fluidodinámica para describir el flujo de líquidos incompresibles y la energía puesta en juego en estos procesos. La ecuación de Bernoulli consta de tres componentes; un término relacionado con la energía cinética, que depende de la velocidad del fluido, un término relacionado con la energía potencial, debido a su altitud, y un término de energía asociado a la presión del fluido, tal como indica la Ecuación 3.2:

$$\frac{1}{2}\rho V^2 + P + \rho g z = cte$$

Ecuación 3.2

Considerando su potencial aplicación en baterías de flujo, será deseable que los electrolitos presenten valores de densidad y viscosidad lo más bajos posibles, para minimizar las pérdidas de energía por rozamiento entre la capas de fluido y por tanto, reducir el consumo de las bombas. Aplicando las ecuaciones de continuidad ($m=\text{cte}$) y de conservación de la energía ($\Delta E=0$) en la ecuación de Bernoulli, se puede determinar el consumo de energía necesario para la impulsión de los electrolitos desde los tanques de almacenamiento al reactor. Podemos calcular el trabajo realizado por las bombas (W) mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{v_2^2}{\alpha} - \frac{v_1^2}{\alpha} \right) + g(z_2 - z_1) + \frac{1}{\rho} (P_2 - P_1) + \Sigma F = W$$

Ecuación 3.3

Donde los subíndices 1 y 2 representan la salida y la entrada del tanque de almacenamiento de electrolito, v es la velocidad del fluido, α es un coeficiente que depende del régimen de flujo (en régimen turbulento es igual a la unidad), g es la aceleración de la gravedad (9.8 cm/s^2), P es la presión y ΣF representa las pérdidas por rozamiento. Nótese que la Ecuación 3.3 se ha expresado en términos de energía por unidad de masa.

La determinación de la viscosidad de los electrolitos es especialmente relevante dado que, además de en la fluidodinámica, también puede influir notablemente en la respuesta electroquímica observada y en la reversibilidad de los pares redox, cuando se trabaja con electrolitos muy concentrados [7]. En cualquier proceso de transferencia de carga, la cinética global del proceso puede verse afectada por las etapas de transporte de materia previas y posteriores a la reacción redox. El transporte de materia al/desde el electrodo puede suceder mediante tres mecanismos; difusión, convección y migración. Asumiendo despreciable la contribución del término de migración en el transporte, dadas las elevadas concentraciones de electrolito soporte

utilizadas, lo más común es que dicho transporte se produzca por difusión. Sin embargo, cuando la viscosidad del fluido es elevada, el término de convección comienza a ser también relevante y ha de tenerse en cuenta para la determinación de parámetros cinéticos y en el propio diseño de los experimentos, con el objetivo de minimizar y compensar las pérdidas Óhmicas en el sistema.

En la práctica podemos definir dos tipos de viscosidad:

- Viscosidad absoluta o dinámica (μ): es la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad y se expresa en Pa·s (SI) o en Poises (más comúnmente en cP).
- Viscosidad cinemática (ν): es el cociente entre la viscosidad absoluta o dinámica y la densidad de un fluido y suele expresarse en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (SI) o en Stokes (Sistema Cegesimal).

La determinación de la densidad de los electrolitos se llevó a cabo utilizando el densímetro (Anton Paar DMA 35N) que se observa en la Figura 3.9, una vez que la temperatura de las muestras se había estabilizado dentro de un baño termostático durante al menos media hora antes de tomar las medidas.



Figura 3.9. Densímetro Anton Paar DMA 35N utilizado en el presente estudio.

Para la determinación de la viscosidad dinámica de los electrolitos se utilizaron viscosímetros capilares tipo Canon–Fenske para líquidos opacos (Vidrafoc), de acuerdo a los protocolos de utilización indicados por el fabricante. Es importante tener en cuenta los rangos de viscosidad que pueden medirse con cada viscosímetro en particular y éstos deben seleccionarse considerando la viscosidad de cada muestra. También es muy importante la estabilización de la temperatura de las muestras, lo cual se consiguió introduciendo el viscosímetro con la muestra en un baño termostatzado durante al menos 15 minutos antes de cada toma de medida.

En este estudio, se utilizaron dos tamaños de viscosímetro diferentes; serie 25 y serie 50, dada la diferencia observada en las viscosidades de los electrolitos al variar la composición del soporte. Un ejemplo se muestra en la Figura 3.10, a continuación:



Figura 3.10. Viscosímetro capilar Canon-Fenske para la medida de la viscosidad dinámica.

3.2.2. Medidas de conductividad en los electrolitos

La conductividad de los electrolitos de cobre se determinó mediante el empleo de una celda de conductividad de cuatro puntas (Seibold, Austria) conectada a un potencióstato Solartron 1286. El control del potencióstato se realizó mediante una tarjeta de adquisición de datos (6251 DAQ) de National Instruments y los datos se procesaron a través de Matlab. La celda de conductividad era de vidrio y los electrodos de platino, tal como muestra la Figura 3.11:

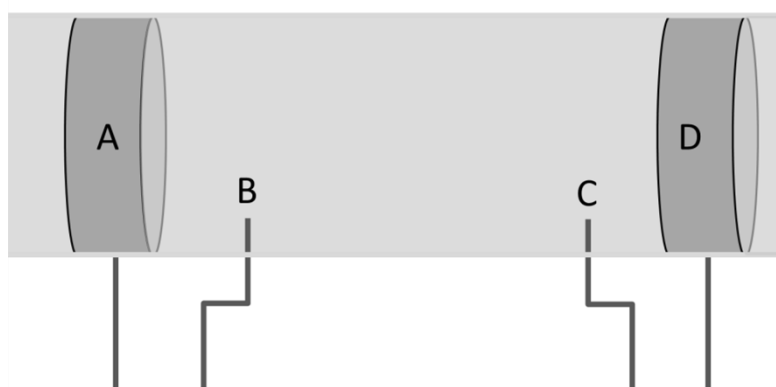


Figura 3.11. Configuración de la celda de conductividad de cuatro puntas utilizada en la determinación de la conductividad de los electrolitos de cobre.

El electrodo de trabajo (A) y el contraelectrodo (D) son anillos de platino insertados en la cara interna de la celda de vidrio, que contiene la muestra de electrolito. Los otros dos electrodos de referencia, B y C, son dos hilos de platino que atraviesan la pared de vidrio que se conectan a los terminales de control de potencial del potencióstato.

En primer lugar se realizó la calibración del instrumento utilizando disoluciones patrón de KCl (Sigma Aldrich, pureza 99.0-100.5%) a 25 °C ($\kappa = 111.8 \text{ mS cm}^{-1}$). La celda de conductividad, rellena con la disolución patrón, se introdujo en un tubo de cristal cerrado y éste se sumergió en un baño termostático durante 20 minutos, para una correcta estabilización de la temperatura antes de comenzar las medidas.

A partir de la resistencia observada en los electrolitos, de conductividad conocida (KCl 1M), puede obtenerse el valor de la constante de celda (C) aplicando la siguiente expresión:

$$\kappa = \frac{R}{C}$$

Ecuación 3.4

Los resultados obtenidos durante la calibración indicaron un valor de la constante de celda de 6.42 y 6.43 cm⁻¹ respectivamente (Tabla 3.3), en función del método utilizado para determinar la resistencia, los cuales describiremos a continuación.

Tabla 3.3. Resultados obtenidos en la determinación de la constante de celda (C) para la medida de conductividad de los electrolitos utilizando disoluciones patrón de KCl 1M a 25°C.

Técnica	T (°C)	R (Ohms)	k (mS/cm)	C (cm ⁻¹)
EIS	25	57.50	111.8	6.43
CV	25	57.39	111.8	6.42

Una vez confirmado que el valor de la constante de celda C coincide con proporcionado con el fabricante (6.4 cm⁻¹), se midió la resistencia (R) de los electrolitos de cobre a distintas temperaturas y se calculó su conductividad.

La resistencia, y por tanto, la conductividad de los electrolitos, se determinó aplicando técnicas tanto en corriente continua (DC) como en alterna (AC). En primer lugar se utilizó la voltametría cíclica (CV), aplicando barridos de potencial (CV) en una ventana de potencial de 0.1 V de amplitud a una velocidad de barrido de 0.2 V s⁻¹ durante diez ciclos. La resistencia se calculó a partir de la pendiente de estas rectas utilizando la ley de Ohm.

En los ensayos realizados en corriente alterna (AC), se aplicó una excitación de 10 mV de amplitud ente los dos hilos de platino en un rango de frecuencias entre 50 y 0.01 kHz, lo que permitió obtener espectros de impedancia (EIS). La resistencia de la celda corresponde a la componente real de la impedancia compleja observada en los diagramas de Nyquist obtenidos a distintas temperaturas.

Los resultados proporcionados por ambas técnicas fueron muy similares, por lo que se confirmó la reproducibilidad y exactitud en las medidas de conductividad de los electrolitos utilizando la celda y los procedimientos descritos en este apartado.

3.2.3. Microscopio Estereográfico

La microscopia óptica es una herramienta fundamental en cualquier laboratorio de microscopia, permitiendo preparar e inspeccionar muestras que van a ser analizadas con otras técnicas microscópicas, de mayor resolución y complejidad de uso, como el SEM, el AFM o el TEM. Asimismo, se hace una herramienta de rutina para el trabajo con materiales biológicos, orgánicos, metalúrgicos, geológicos, etc. En el presente estudio, se ha utilizado esta técnica (microscopio estereográfico OLYMPUS SZ61-TR) para la caracterización preliminar de los depósitos de cobre formados sobre el electrodo negativo durante la operación de la batería híbrida Todo-Cobre. Del mismo modo, el microscopio estereográfico resultó de gran utilidad en el estudio y caracterización de distintas membranas y separadores.

El microscopio estereográfico utilizado tiene un zoom continuo con relación de aspecto 6.7:1, oculares 10x y objetivos 1x y 2x, lo que permite obtener imágenes estereográficas en color real con una alta profundidad de campo en el rango 4.5 a 90 aumentos. Viene equipado con una base de iluminación LED de alta potencia con luz transmitida y luz incidente de ángulo variable, ambas regulables en intensidad.

También se ha utilizado una cámara digital CMOS de 3 MP (MOTICAM) para la adquisición de imágenes digitales en color a través del software MOTIC Images Plus 2.0. El software de adquisición de imágenes permite la calibración de la cámara digital a diferentes aumentos, por lo que se pueden medir con precisión diferentes elementos en las imágenes adquiridas.

3.2.4. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La microscopía de barrido electrónico, también conocida por sus siglas en inglés como SEM (Scanning Electron Microscopy), es un tipo de microscopía electrónica que toma una imagen de la superficie de la muestra mediante un barrido con un haz de electrones de alta energía. El haz de electrones emitido interacciona con los átomos que recubren la superficie de la muestra, proporcionando diferentes señales que contienen información acerca de la topografía superficial, estructura cristalina, composición y otras propiedades como la conductividad eléctrica. Como fuente de electrones de alta energía se suelen utilizar filamentos de W o de LaF_6 , que producen la emisión de electrones por efecto termoiónico. Estos electrones son acelerados y dirigidos hacia la muestra por una serie de lentes electromagnéticas a fin de obtener un haz de electrones lo más estrecho posible, capaz de realizar un barrido de la superficie de la muestra.



Figura 3.12. Microscopio SEM TM-1000 de HITACHI utilizado en el presente estudio.

Durante la presente investigación se utilizó el microscopio SEM TM-1000 de HITACHI que aparece en la Figura 3.12, para la caracterización de los depósitos de cobre formados sobre el electrodo negativo durante la operación de la batería híbrida todo-cobre.

Este microscopio opera con un filamento de W y un voltaje de aceleración de 15 kV. Posee un detector de electrones retrodispersados y un detector EDX SwiftED-TM de OXFORD, que permite hacer análisis elemental semicuantitativo de la muestra mediante espectroscopia de energía dispersiva de Rayos-X, detectándose elementos desde el número atómico 4. Adicionalmente se dispone del software “INCA” de OXFORD para la utilización del detector EDX.

Se pueden analizar muestras en un rango de aumentos de 20-10000x con una amplia profundidad de campo y una elevada resolución. Se pueden estudiar muestras sólidas de hasta 70 mm de diámetro y 20 mm de altura, permitiéndose el movimiento de la muestras en el plano XY en un rango 15 mm x 18 mm.

Para la preparación de las muestras se utilizaron discos de carbono de doble cara adhesiva colocados sobre el portamuestras. Después, se añadía sobre el disco una porción de la muestra a estudiar. Es importante soplar con una pistola de aire comprimido, argón o algún gas inerte sobre el disco para eliminar posibles restos de muestra no adheridos, que puedan desprenderse al encender la bomba de vacío.

3.3. Teoría y Técnicas de caracterización electroquímica

3.3.1. Cinética y reversibilidad electroquímica

Un proceso irreversible es aquel en el cuál la reacción tiene sentido sólo en una de las direcciones, oxidación o reducción. Su discusión se encuentra excluida en esta sección, ya que un par redox que no presente suficiente grado de reversibilidad carece de potencial aplicación en acumuladores recargables como son las baterías de flujo. Por el contrario, un proceso reversible ideal es aquel que no muestra complicaciones para la transferencia de carga, manteniendo una elevada simetría en las reacciones directa e inversa (oxidación y reducción). Por tanto, la densidad de corriente es independiente del coeficiente de transferencia de carga en este caso.

Estos sistemas, también conocidos como nernstianos, presentan una diferencia de potencial entre picos de oxidación y reducción de $59/n$ mV (a 25°C) cuando se realizan barridos de potencial en una y otra dirección. La separación entre potenciales de pico en estos sistemas es constante e independiente de la velocidad de barrido utilizada a una temperatura dada, por tanto, en estas condiciones no es posible la obtención de parámetros cinéticos mediante la aplicación de técnicas de barrido de potencial [8]-[10].

Entremedias de los anteriores, tenemos los procesos cuasirreversibles. Matsuda y Ayabe [11] fueron los primeros en realizar una descripción teórica de la cuasireversibilidad y aplicaron este término a los procesos en los que la cinética de la transferencia de carga presenta ciertas limitaciones, de manera que es necesario considerar la dependencia entre la reacción directa e inversa para su correcta descripción. En este caso, la separación entre potenciales de pico es mayor de 60 mV (para procesos monoelectrónicos) y depende de la velocidad de barrido cuando se aplica voltametría lineal (LSV). A medida que se aumenta dicha velocidad de barrido,

la separación entre potenciales de pico también aumenta, alejando al proceso de la reversibilidad. Por tanto, un proceso puede presentar comportamiento reversible (a velocidades de barrido muy bajas), cuasirreversible o irreversible en función del rango de velocidades de barrido que se apliquen experimentalmente.

En el presente estudio se han utilizado técnicas de barrido de potencial como la voltametría cíclica (CV), para la determinación de la reversibilidad de los electrolitos, tal como se comentará en detalle a lo largo del siguiente apartado. Dado que las pérdidas Óhmicas no fueron compensadas durante las medidas, la evaluación del grado de reversibilidad se realizó únicamente de forma cualitativa, comparando la evolución de las tendencias en las curvas a medida que se variaban los distintos parámetros experimentales.

3.3.2. Potenciostato

El potenciostato o generador de señales, junto con las celdas electroquímicas, son las herramientas básicas de trabajo en cualquier estudio electroquímico. En la presente Tesis, todos los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando el multipotenciostato Biologic VMP3 que se muestra en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Multipotenciostato Bio-Logic VMP3 utilizado para las medidas electroquímicas realizadas durante la presente investigación.

Además de canales convencionales limitados a 400 mA para ensayos con celdas electroquímicas de laboratorio, la unidad contaba con dos amplificadores de corriente internos de 4A y uno externo de 10 A, con unos límites de voltaje de ± 10 V y ± 20 V respectivamente, para el ensayo y testeo de baterías y dispositivos de mayor potencia. Además contaba con dos canales para la medida de impedancia que a su vez, podían ser utilizados junto con cualquiera de los amplificadores antes mencionados. La adquisición y tratamiento de datos se realizó utilizando el software Ec-Lab 10.33 o mediante la importación de los datos registrados a otros programas de cálculo tales como Origin o Excel.

3.3.3. Voltametría Cíclica (CV)

Una potente herramienta de diagnóstico para el estudio preliminar de sistemas complejos o desconocidos es la voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés). Se trata de una técnica amperométrica en la que se varía el potencial aplicado entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE) desde un potencial inicial hasta un potencial de corte (E_λ), lo que se conoce como ventana de potencial, para posteriormente realizar el barrido inverso mientras se registra la señal de intensidad. Es posible variar la velocidad de barrido en cada paso aunque lo más habitual es utilizar la misma velocidad de barrido en el sentido directo e inverso, generando así una curva triangular tal como se puede observar en la imagen potencial-tiempo de la Figura 3.14.

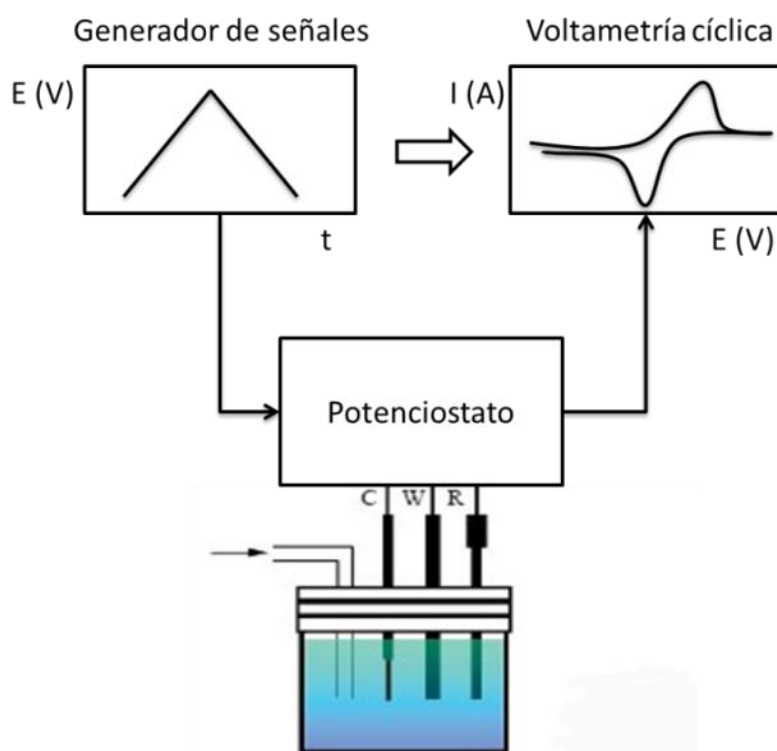


Figura 3.14. Esquema del proceso seguido en un ensayo de voltametría cíclica: se realizan barridos de potencial entre dos límites, o potenciales de corte, a una velocidad de barrido determinada y se registra la respuesta de intensidad en el electrodo de trabajo.

El potenciostato, se conectó a una celda de tres electrodos; trabajo, referencia y contraelectrodo, y se registró la señal de intensidad generada en el electrodo de trabajo en función del potencial, proporcionando la correspondiente voltametría cíclica para cada disolución estudiada. Con esta técnica se ha podido obtener información útil tal como la separación entre potenciales de pico (ΔE) y su altura, o intensidad de pico (i_{pa} , i_{pc}), de los procesos redox de interés en este estudio, tal como se muestra en la Figura 3.15.

La variación de esos parámetros con la velocidad de barrido permitió evaluar el grado de reversibilidad de los procesos redox entre pares de cobre, Cu(II)/Cu(I) y Cu(I)/Cu, además del cálculo de los coeficientes de difusión. En este caso, el estudio se limita a una evaluación cualitativa de los voltamogramas obtenidos mediante un montaje experimental simple, con el objetivo de adquirir de forma rápida una idea preliminar de las principales variables que afectan a la reversibilidad de los distintos pares redox estudiados. De la información obtenida a partir de los voltamogramas, se analizará principalmente en la separación entre potenciales de pico y en la relación entre las intensidades de pico (i_{pa}/i_{pc}), de forma que se pueda evaluar cómo varía el grado de reversibilidad cuando se modifica la composición de los electrolitos o la temperatura de trabajo.

En procesos irreversibles y cuasirreversibles, la variación lineal de la intensidad de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, indica que la reacción redox está controlada por difusión. La pendiente de la representación lineal de i_p frente a $v^{0.5}$ se ha utilizado en este estudio para calcular el valor de los coeficientes de difusión a través de la ecuación de Randles-Sevcík [8]:

$$i_p = 0.4958 \left(\frac{\alpha F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

En sistemas nernstianos reversibles, la relación entre las intensidades de los picos de oxidación y reducción debe ser próxima a la unidad, independientemente de la velocidad de barrido utilizada. La desviación de este valor respecto a la unidad es un indicativo de complicaciones en la cinética global del proceso y señala la presencia de otros mecanismos que pueden afectar a la transferencia de carga, como por ejemplo la adsorción irreversible de especies en la superficie del electrodo.

Sin embargo, no podemos considerar a la voltametría cíclica como un método idealmente cuantitativo, especialmente para aquellas propiedades que se derivan de la altura de pico. Debido a que las intensidades de pico registradas son fuertemente dependientes del potencial de corte, E_λ , es necesario realizar una serie de correcciones y establecer una línea base respecto a la que realizar las medidas. Nicholson sugiere la siguiente expresión en la que relaciona la intensidad de pico registrada con la correspondiente intensidad corregida en función del potencial de corte E_λ [8]:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{(i_{pa})_0}{i_{pc}} + 4.485 \frac{(i_{sp})_0}{i_{pc}} + 0.086$$

Ecuación 3. 6

Donde i_{pc} e i_{pa} representan las densidades de corriente de los picos catódico y anódico respectivamente. El resto de términos pueden identificarse de forma gráfica en la Figura 3.15. Sin embargo, la determinación de estas corrientes de pico puede realizarse de forma gráfica sin necesidad de aplicar ecuaciones, gracias a los modernos programas de adquisición y tratamiento de datos (EC-Lab V10.33 Software). En la Figura 3.15 se muestra una voltametría típica de un electrolito de cobre donde se señalan los parámetros más importantes que se han empleado para estimar la reversibilidad, así como las líneas base utilizadas durante el presente estudio para

determinar las alturas o corrientes de pico de forma gráfica. Por ejemplo, en el ensayo representado en la Figura 3.15 se parte de disoluciones de Cu(II) y se inicia el barrido en 0.5V (vs Ag/AgCl) hacia potenciales negativos, es decir, hacia la reducción a Cu(I). Por tanto el barrido inverso, hacia potenciales positivos, será la oxidación a Cu(II) nuevamente. Es esta intensidad de pico, la del barrido inverso, la que hay que corregir mediante la extrapolación de la tangente a la curva i - E en el límite del potencial de corte. Dicha tangente corresponde con la línea base necesaria para determinar la corriente de pico asociada al proceso inverso.

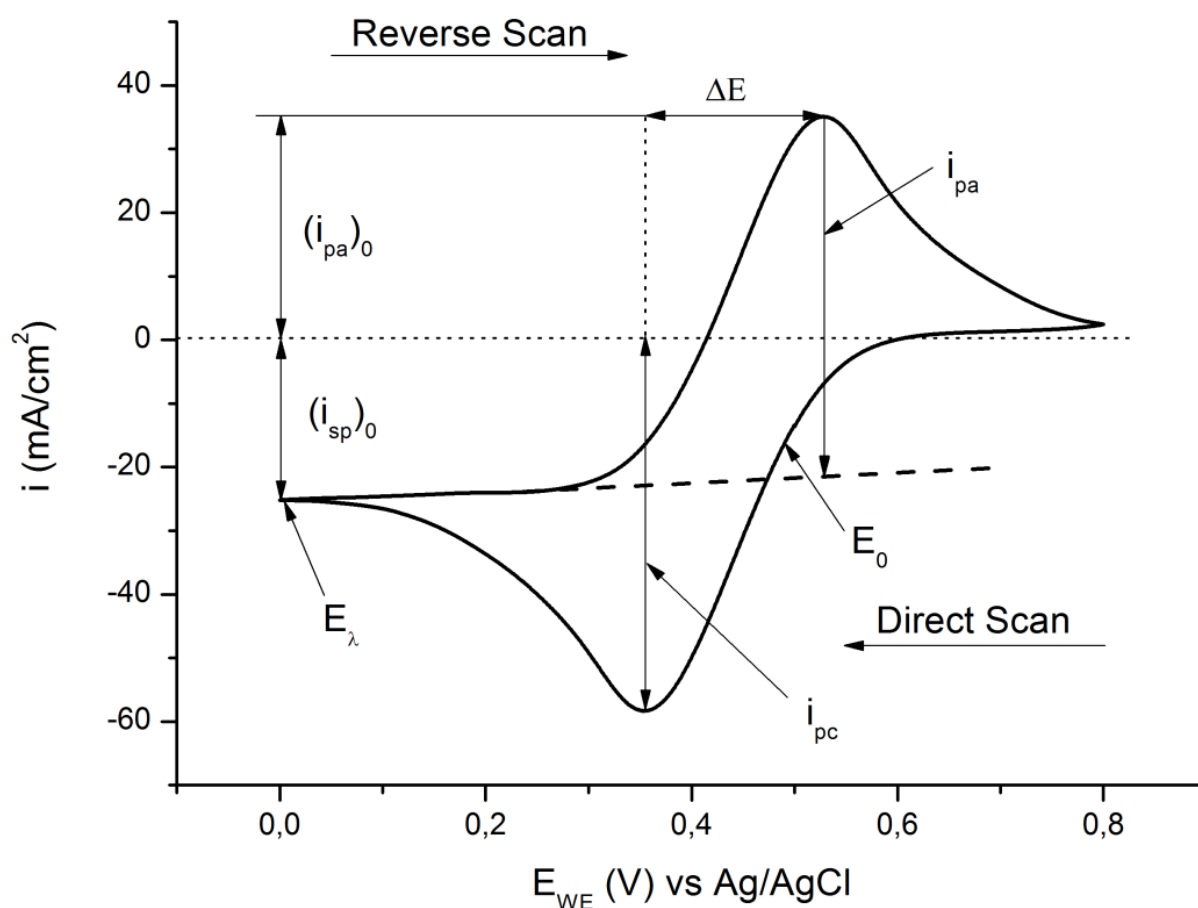


Figura 3.15. Ejemplo de voltametría cíclica de una disolución de CuCl₂, donde se indican los parámetros característicos para la estimación del grado de reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) así como los parámetros incluidos en la ecuación de Nicholson. La línea discontinua indica la línea base considerada para la medida de la intensidad del pico de la reacción inversa y es equivalente a la proporcionada por la ecuación de Nicholson.

Todas las intensidades que se presentan en este trabajo han sido corregidas de acuerdo a la Ecuación 3.6 o al método gráfico, utilizando el software antes mencionado, los cuales proporcionaron valores de intensidad de pico muy similares.

La diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico (ΔE) a medida que se varía la velocidad de barrido es un potente test de diagnóstico para estimar el grado de reversibilidad de un proceso redox. En 1965, Nicholson propone un procedimiento sencillo para la determinación del grado de reversibilidad de pares redox en disolución mediante voltametría cíclica en el cual, seleccionando un rango de velocidades de barrido adecuado, es posible estudiar la reversibilidad de las reacciones y determinar sus parámetros cinéticos de forma directa [12]. Otro parámetro muy utilizado para la estimación del grado de reversibilidad de un sistema mediante voltametría, es la diferencia entre el potencial de pico y el potencial a la mitad de la altura de pico, $E_p - E_{p/2}$. Este parámetro representa la anchura del pico, y su valor es igual a $56.5/n$ (a 25°C) para un sistema Nernstiano [8], por tanto, la desviación de este valor a medida que se aumenta la velocidad de barrido también refleja el grado de reversibilidad del proceso redox, del mismo modo que sucede con ΔE .

En la presente investigación se realizaron detallados estudios voltamétricos en electrolitos de cobre en medio cloruro, en los cuales se variaron la composición y la temperatura, para poder evaluar la influencia de estas variables en el comportamiento electroquímico de los pares redox Cu(II)/Cu(I) . Para la realización de las medidas se utilizaron las celdas de vidrio que se han descrito en el apartado 3.1.4, en configuración de tres electrodos. Se diseñaron series de experimentos en los que se aplicó la técnica de la voltametría cíclica (CV) en ventanas de potencial de 1.5 V aproximadamente, aunque los límites de potencial de variaron en algunos ensayos en función de la respuesta observada en cada electrolito en concreto. Se aplicaron velocidad de barrido se varió entre 10 y 100 mV/s, con el objetivo de poder observar la evolución de los parámetros de pico; i_p , E_p , ΔE y $E_p - E_{p/2}$, con esta variable y evaluar

así el grado de reversibilidad de cada proceso. Estos barridos voltamétricos se realizaron sistemáticamente en el rango de velocidades de barrido indicado (10 ciclos por velocidad de barrido), a distintas temperaturas; 30, 40, 50 y 60°C, para cada uno de los distintos electrolitos de cobre y hierro, cuyas composiciones se detallan en el apartado 3.1.1. Los electrodos de grafito se reemplazaron cada vez que se aumentaba la temperatura en cada una de las series de barridos voltamétricos, para evitar la interferencia de posibles fenómenos de adsorción/desorción de las distintas especies electroactivas contenidas en las disoluciones sobre los electrodos de grafito.

Tal como se ha comentado, las curvas obtenidas se han utilizado para la comparación del comportamiento electroquímico de los distintos electrolitos entre sí y de las tendencias observadas cuando se varían ciertas condiciones experimentales, tales como la concentración de especies, la composición de los electrolitos soporte o la temperatura de trabajo, con la finalidad de realizar una evaluación preliminar de la aplicabilidad de distintos electrolitos en la construcción de una batería de flujo alternativa, objetivo principal de la investigación.

3.3.4. Electrodo de disco rotatorio (RDE)

Estos electrodos, también conocidos como hidrodinámicos, son ampliamente utilizados para la caracterización de procesos electroquímicos, dada la sencillez de su construcción, manejo e interpretación de los resultados obtenidos. Esta técnica consiste en utilizar un electrodo circular y plano, insertado en un cilindro fabricado con algún material resistente y aislante (Teflon normalmente), que gira sobre su eje a distintas velocidades. El electrodo se sumerge en el electrolito y se le aplican distintos pulsos o barridos de potencial mientras gira a una velocidad determinada. La rotación permite el movimiento continuo de la disolución de forma que se asegura un flujo continuo de especies electroactivas hacia la superficie del electrodo. Debido al movimiento del electrolito, debe considerarse la contribución de la convección al mecanismo de transporte de materia, por tanto, la Ley de Fick se expresaría entonces como [13]:

$$N_R = -D_R \frac{dC_R}{dx} + \vec{v} \cdot C_R$$

Ecuación 3.7

Donde N_R es el flujo de materia, D_R es el coeficiente de difusión, C_R es la concentración de especie reducida, \vec{v} es la velocidad del fluido y x es la distancia al electrodo

La velocidad de las especies debido a la convección, \vec{v} , es proporcional al cuadrado de la distancia perpendicular a la superficie del electrodo (x), siendo su contribución más importante a medida que aumenta dicha distancia, y depende de la viscosidad del electrolito y de la velocidad de giro del electrodo. Por tanto, la velocidad de las especies cerca de la superficie del electrodo ($x \approx 0$) es prácticamente nula, y se asume que el proceso se encuentra controlado únicamente por difusión. Esta distancia, a la que la convección puede considerarse despreciable, determina el espesor de la capa de

difusión de Nernst, δ . El espesor de la capa de difusión disminuye al aumentar la velocidad de giro, permitiendo aumentar el flujo de especies que llegan a la superficie del electrodo y obteniendo, por consiguiente, mayores intensidades límite.

La utilización de electrodos de disco rotatorio (RDE) resulta muy interesante para el estudio de los fenómenos de difusión y en especial, para la determinación de sus coeficientes. Mediante la ecuación de Levich se puede establecer una relación directa entre la velocidad de giro y dichas intensidades límite, tal como se muestra en la Ecuación 3.8 a continuación:

$$I_L = 0.62nFAC_{B_{ulk}}D_B^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

Ecuación 3.8

Donde I_L es la intensidad límite de difusión y ω es la velocidad de giro del electrodo. El resto de términos tienen su significado habitual.

En el presente estudio se ha empleado la técnica del RDE para el estudio de los procesos redox de los pares Cu(II)/Cu(I) y Cu(I)/Cu mediante voltametría cíclica sobre electrodos de trabajo de carbón vítreo (5mm de diámetro, GC, Pine Research Instrumentation AFE3T050GC), variando la velocidad de barrido entre 20 y 200 mv/S y la temperatura entre 25 y 60°C, de forma análoga al procedimiento descrito en el apartado anterior (3.3.3). Como electrodo de referencia se utilizó un hilo de cobre y otro de platino como contraelectrodo. Para facilitar la interpretación de los resultados, el electrodo sólo fue rotado entre medida y medida, con el objetivo de reemplazar la disolución en la superficie del electrodo.

Aparte de su empleo en el estudio de la electroquímica fundamental de los distintos pares redox, la aplicación del RDE resulta especialmente interesante en la investigación de baterías de flujo. El movimiento del electrolito provocado por el giro

del electrodo, inmerso en el seno de la disolución, permite simular las condiciones de flujo que se dan en el interior de una de las semiceldas. Al aumentar la velocidad de giro del electrodo, se aumenta la turbulencia en el sistema, lo que equivale a aumentar velocidad del flujo en la batería.

De este modo es posible estudiar el comportamiento que tendría cada una de las semiceldas por separado, permitiendo comprender más en profundidad las variables que afectan a cada proceso y su contribución en las pérdidas de eficiencia observadas en el proceso global. Por tanto, la técnica del RDE se ha utilizado para la determinación de las eficiencias de la semireacción negativa durante los procesos de carga y descarga de una batería híbrida todo-cobre, en la cual se produce la electrodeposición de cobre metálico a partir de una disolución de Cu(I) durante la carga, para la posterior redisolución del depósito formado durante la descarga, lo que se conoce en inglés como *stripping*. Este procedimiento ha sido previamente utilizado por Nikofridis et al. [14] para el estudio análogo de la electrodeposición de zinc en una batería de flujo Zn/Br.

Esta técnica proporciona información valiosa acerca de los mecanismos de nucleación y crecimiento de los depósitos y consiste en la aplicación de ciclos de carga/descarga galvanostáticos a un electrodo de trabajo, fijando las intensidades de carga y descarga y la velocidad de giro de dicho electrodo. Variando la intensidad de carga/descarga podemos observar el efecto de la misma en la morfología de los depósitos y evaluar la eficiencia culómbica en la electrodeposición y el *stripping* de cobre en la semicelda negativa de la batería híbrida todo-cobre. Ajustando la velocidad de giro del RDE podemos simular además distintas condiciones de flujo, del mismo modo que se haría en un reactor de flujo al aumentar el caudal de electrolito.

En este caso, se ha utilizado el montaje que se muestra en la Figura 3.16; el electrodo de trabajo era un disco de carbón vítreo (5mm de diámetro, GC, Pine Research Instrumentation AFE3T050GC) insertado en un cilindro de teflón, mientras que el

contraelectrodo era un hilo de platino. Como pseudoreferencia se utilizó un hilo de cobre situado a 3 cm de distancia del electrodo rotatorio de trabajo. La eficiencia de voltaje fue corregida para compensar las pérdidas Óhmicas debidas a la separación entre el electrodo de trabajo y la pseudoreferencia. Las celdas se encontraban termostatzadas mediante una camisa de agua conectada a un baño de temperatura controlada, permitiendo realizar ensayos a distintas temperaturas.

Además de estar cerrada herméticamente, se utilizó una purga de nitrógeno sobre la superficie de la disolución para evitar que la entrada de oxígeno en el sistema pueda oxidar al Cu(I) y, por tanto, disminuir la eficiencia culómbica en la electrodeposición debido a la reducción de especies de Cu(II).

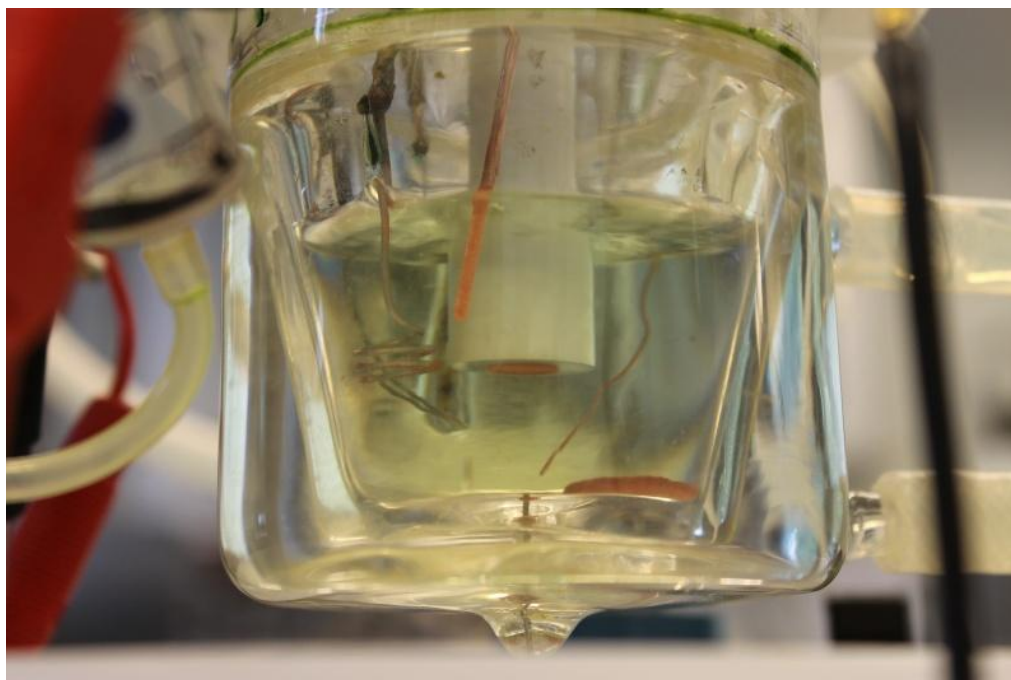


Figura 3.16. Imagen de la celda de tres electrodos utilizada en los ciclos de carga/descarga galvanostáticos realizados con electrodo de disco rotatorio (RDE). La disolución contiene CuCl 3M en CaCl₂ y HCl 4M; el electrodo de trabajo es GC aunque en la imagen se encuentra recubierto por un depósito de cobre; el contraelectrodo es un hilo de platino mientras que la pseudoreferencia es un hilo de cobre situado a 3cm del electrodo de trabajo.

3.3.5. Ensayos de carga y descarga

Los ensayos de carga y descarga o ciclos galvanostáticos permiten caracterizar el comportamiento de una batería durante su operación simulando ciclos controlados de carga y descarga de la batería. Consiste en aplicar intensidades de corriente positivas en el electrodo de trabajo durante un tiempo determinado. El tiempo que dure ese periodo de carga determinará la cantidad de carga eléctrica introducida en el sistema, que idealmente corresponderá a la cantidad de moles reaccionados durante ese tiempo, si no existen ineficiencias debido a la presencia de otros procesos secundarios. Posteriormente, se realiza la descarga invirtiendo el sentido de la corriente y se recupera la carga acumulada durante la carga. La relación entre la cantidad de carga acumulada en el proceso de carga y la carga recuperada en la descarga se denomina eficiencia coulombica (CE) del proceso y se expresa del siguiente modo:

$$CE = \frac{Q_{descarga}}{Q_{carga}} = \frac{\int i_{descarga}(t)dt}{\int |i_{carga}(t)|dt}$$

Ecuación 3.9

La disminución en esta eficiencia se debe principalmente a la existencia de reacciones secundarias o parásitas, como la evolución de oxígeno e hidrógeno durante la carga, y a las que se producen debido a la mezcla de electrolitos a través de la membrana, que produce reacciones indeseadas en la semicelda opuesta.

Entre las etapas de carga y descarga es conveniente aplicar periodos de relajación de manera que se pueda registrar el potencial de circuito abierto del sistema (OCP, OCV), cuando no hay paso de corriente. Este potencial determina el potencial de la celda que se tomará como referencia, ya que indica el potencial termodinámico de la celda. Por tanto, desviaciones importantes de este potencial pueden indicar la

presencia de fenómenos como la mezcla de electrolitos a través de la membrana, lo que se denomina en inglés como *crossover*.

Al aplicar intensidades de carga o descarga el potencial de la celda aumenta o disminuye, las diferencias entre estos potenciales de carga y descarga con el OCV representan los sobrepotenciales de carga y de descarga respectivamente, tal como indica la Ecuación 3.10. Los potenciales de celda observados durante los ensayos de carga y descarga pueden expresarse como:

$$E_{Celda} = OCP + \eta_{act} + \eta_{conc} + IR_S + IR_C$$

Ecuación 3.10

Donde η_{act} es el sobrepotencial de activación, asociado a la transferencia de carga en la superficie electródica, y η_{conc} es el sobrepotencial de concentración, relacionado con el transporte de reactivos y productos entre el electrodo y el seno de la disolución. I es la intensidad y, R_S y R_C representan las resistencias de la disolución y del circuito eléctrico respectivamente. Estos dos términos representan la caída Óhmica del sistema, R_S se relaciona en primer lugar con la conductividad del electrolito y la distancia entre electrodos.

Es esencial desarrollar un correcto diseño de celda y utilizar electrolitos de alta conductividad para minimizar el término IR_S . En este caso, la resistencia del separador empleado para dividir la celda también se incluye en el término IR_S . Por otro lado, IR_C representa las pérdidas producidas en el circuito eléctrico debido a los colectores de corriente, cables, conexiones y contactos; su valor suele ser despreciable frente al término anterior si se pone especial atención en el diseño del circuito eléctrico y en la selección de materiales.

La relación entre el voltaje de descarga ($U_{descarga}$) y el voltaje de carga (U_{carga}) se conoce como eficiencia de voltaje (VE) y representa las pérdidas óhmicas y de

polarización durante el ciclado. Se define, para un ciclo de carga/descarga a intensidad constante, mediante la siguiente fórmula:

$$VE = \frac{\int U_{descarga}(t)dt}{\int U_{carga}(t)dt}$$

Ecuación 3.11

Por último se puede definir la eficiencia energética (EE) o eficiencia global del proceso, expresada como la relación entre la cantidad de energía acumulada durante el ciclo de carga y la energía liberada en el ciclo de descarga en la Ecuación 3.12:

$$EE = \frac{\int P_{descarga}(t)dt}{\int P_{carga}(t)dt} = \frac{\int U_{descarga}(t) \cdot I_{descarga} dt}{\int U_{carga}(t) \cdot I_{carga} dt} = VE \cdot CE$$

Ecuación 3.12

Donde P indica la potencia, U el potencial, I la intensidad y t la duración de cada ciclo de carga/descarga.

En el caso de las baterías de flujo, se pueden definir distintos tipos de ensayos de carga y descarga galvanostáticos en función de la propiedad que interese estudiar. Por ejemplo, se pueden definir tests para determinar la capacidad real, el ciclo de vida o para calcular las distintas eficiencias a medida que se varían los parámetros de operación. Este tipo de ensayos son además muy útiles para determinar la degradación de los distintos componentes del sistema (electrolitos, separadores y electrodos) a lo largo del tiempo y bajo distintas circunstancias experimentales.

En el presente estudio se aplicaron ciclos de carga y descarga cortos, de modo que el SOC no variase mucho en cada ciclo, para evitar la aparición de reacciones secundarias derivadas del cambio en la composición de los electrolitos. La duración de

cada ciclo se calculó en función de la densidad de corriente aplicada, el volumen de electrolito utilizado y su concentración y la variación del SOC deseada para cada ciclo. Este tipo de tests han sido aplicados tanto en la batería Cu/V como en la batería Todo-Cobre, para determinar sus eficiencias al variar los parámetros de operación, tales como la temperatura o el caudal de electrolito, y para evaluar la estabilidad de los distintos sistemas a lo largo del tiempo.

Desde un punto de vista práctico, los tipos de ensayos realizados se pueden clasificar en dos categorías:

1. *Evaluación de la eficiencia energética (EE) en un amplio rango de densidades de corriente:*

En estos ensayos se aplicaron ciclos de carga y descarga cortos (5-10 min) partiendo de electrolitos cargados al 50% y se aumentó progresivamente la intensidad de carga en cada uno de los ciclos, desde 2 a 60 mA/cm². Estos perfiles permitieron obtener información acerca de la eficiencia culómbica (CE) y la eficiencia de voltaje (VE) a medida que variaba la intensidad de carga/descarga, manteniendo un SOC constante. Tal como se ha comentado, estos ensayos se realizaron variando el caudal de electrolito entre 14 y 140 mL/min y a distintas temperaturas, 40 y 60°C, permitiendo observar el efecto de estas dos variables en dichas eficiencias, de forma que pudieron establecerse unas condiciones preliminares de operación para cada uno de los sistemas propuestos.

2. *Test de estabilidad/degradación:*

En estos ensayos de carga/descarga se partió de electrolitos cargados parcialmente (SOC 50%), excepto en los ensayos realizados con la batería todo-cobre, en los cuales se utilizó una única disolución de Cu(I) en ambas

semiceldas, lo que corresponde a un sistema inicial totalmente descargado (SOC 0%). El SOC de los electrolitos se varió entre un 5 y un 15% en cada etapa de carga aplicando una densidad de corriente constante durante 30 minutos-1h, en función de la cantidad de electrolito, su concentración y la densidad de corriente utilizadas. El objetivo de estos ensayos fue completar al menos 20 ciclos en los que las eficiencias fuesen estables, manteniendo el SOC aproximadamente constante, para poder evaluar el grado de degradación de los principales componentes del sistema (electrolitos, electrodos y separadores) y la estabilidad a lo largo del tiempo de las distintas configuraciones de batería de flujo propuestas en este trabajo.

Este conjunto de ensayos que se han descrito representan una metodología útil y original para el estudio y caracterización de baterías de flujo de casi cualquier naturaleza. Sin embargo es esencial el desarrollo y aplicación de técnicas analíticas complementarias hque proporcionen datos cuantitativos acerca de la composición de los electrolitos durante la realización de estos ensayos, de manera que puedan identificarse con mayor exactitud los fenómenos que ocurren en cada uno de los sistemas.

REFERENCIAS

- [1] Selemion AMV, Hoja de especificaciones, Asahi Glass, www.agc.com, último acceso Junio 2014.
- [2] Fumasep FAB, Hoja de especificaciones, Fumatech, www.fumatech.com, último acceso Junio 2014.
- [3] Nafion 117, Hoja de especificaciones, Dupont, www.dupont.com, último acceso Junio 2014.
- [4] Daramic HP, Hoja de especificaciones, Daramic, www.daramic.com, último acceso Agosto 2014.
- [5] Amersil S10, Hoja de especificaciones, Amer-Sil, www.amersil.com, último acceso Agosto 2014.
- [6] E.L. Martin, K.E. Bentley, Anal. Chem 34 (1962) 354-358.
- [7] H. Zhao, J. Chang, A. Boika, A. J. Bard, Anal. Chem 85 (2013) 7696-7703.
- [8] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Second Edition, John Willey & Sons Inc., United States of America, 2001.
- [9] “Encyclopedia of electrochemistry”; Allen J. Bard et al. Ed. Wiley-VCH (2007), ISBN-13: 978-3527302505.
- [10] Handbook of batteries”; D. Linden, T.B. Reddy Ed. Mc Graw-Hill (2001), ISBN-13: 978-0071359788.
- [11] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Elektrochem. 59 (1955) 494
- [12] R.S. Nicholson, Anal. Chem 37 (1965) 1351-1355.
- [13] A.C. Fisher, Electrode Dynamics, Oxford University Press, United States of America, 1996.
- [14] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, J. of Power Sources 206 (2012) 497-503.

4. Desarrollo de pares redox alternativos para su aplicación en baterías de flujo

Desde su primera aparición en la década de los 70, se han investigado multitud de químicas para su aplicación en RFBs (ver apartado 1.4), con el objetivo de encontrar pares redox que proporcionen densidades de energía apropiadas a un coste razonable. De entre todas ellas, destaca el sistema todo-vanadio (VRB), dadas las ventajas de utilizar el mismo elemento en disolución acuosa en ambas semiceldas. Sin embargo, el elevado coste de este metal ha propiciado el desarrollo y optimización de otros sistemas basados en elementos más abundantes y baratos como el hierro o el zinc, en los que la relación prestaciones/coste podría compensar las ventajas del sistema VRB.

En este trabajo se ha seguido una estrategia para reducir el coste de las actuales baterías de flujo basadas en vanadio orientada a la sustitución total o parcial de sus electrolitos por otros pares redox basados en especies de cobre, más abundantes y baratos, altamente solubles y que presenten una buena respuesta electroquímica en medio cloruro. En cuanto a su potencial, si bien es inferior al que proporcionan los pares redox del sistema VRB, permite evitar la formación de cloro durante las etapas de carga. Dado que el cobre posee tres estados de oxidación, cuyos equilibrios redox proporcionan una diferencia de potencial dentro de la ventana de operación del agua, se puede utilizar también como único elemento en ambas semiceldas, reduciendo los problemas derivados del cruce de electrolitos a través de los separadores.

A lo largo de este capítulo se discutirá la potencial aplicación de electrolitos de cobre en baterías de flujo, considerando el comportamiento electroquímico del par redox Cu(II)/Cu(I) en medio cloruro y la influencia de distintas variables como la temperatura o la composición del electrolito en la reversibilidad y en las propiedades físicas de los mismos.

4.1. Propiedades físicas de los electrolitos de cobre

4.1.1. Límites de solubilidad y estabilidad de los electrolitos de cobre con la temperatura

Dado que la energía que puede ser almacenada en una batería de flujo depende de la cantidad de especies contenidas en los tanques exteriores al reactor, el aumento de la concentración de los electrolitos es un factor clave para incrementar la densidad energética de estos sistemas, lo cual es actualmente uno de los retos más importantes en este campo. Como se ha comentado previamente, Skyllas-Kazacos ha propuesto la utilización de electrolitos de vanadio basados en haluros y polihaluros (Cl^- , Br^-) en baterías de flujo debido a la mayor solubilidad de estos compuestos (hasta 3M en vanadio) [1],[2] frente al tradicional electrolito de oxisulfato de vanadio (VOSO_4) en ácido sulfúrico, que no permite sobrepasar concentraciones de 2M en vanadio, con el objetivo de incrementar los valores de densidad de energía del sistema VRB para su aplicación en el sector del transporte.

También existen numerosos estudios en relación al desarrollo de aditivos que permitan estabilizar electrolitos de vanadio supersaturados hasta concentraciones de 5M [3]. Sin embargo, la estabilidad de las especies de V(V) sigue siendo un problema a temperaturas por encima de 40°C y se requiere de la instalación de cambiadores de calor para el control de la temperatura máxima en el sistema, complicando el proceso y elevando los costes de operación. Por otro lado, la formación de sólidos en el seno de las disoluciones puede ocasionar múltiples problemas graves durante la operación de la batería, principalmente el deterioro de las bombas y de los separadores, si la cristalización ocurre en el interior del reactor. Además, se reduciría la cantidad de especie electroactiva disuelta y por consiguiente se perdería densidad de energía en el dispositivo al cabo del tiempo.

En este apartado se ha estudiado la estabilidad de las disoluciones de cobre en distintos electrolitos soporte, HCl y CaCl₂, y en mezclas de los mismos, en un amplio rango de temperatura. El objetivo fue detectar la posible formación de sólidos en los electrolitos e identificar cómo la composición del electrolito soporte influye en los procesos de precipitación y cristalización de las sales de cobre, principalmente CuCl y CuCl₂. La utilización de sales como el CaCl₂ es especialmente interesante dado que es soluble en agua hasta concentraciones de 5M, aportando dos moles de cloruro por mol de sal y proporciona un pH menos ácido que el HCl. Por otro lado, la adición de sales cloradas reduce el punto de congelación de los electrolitos acuosos, lo cual es bastante útil desde un punto de vista práctico.

Cuando se utilizan concentraciones de CuCl o CuCl₂ de 1M no se observan problemas de precipitación o formación de cristales en el seno de las disoluciones, independientemente de la concentración de electrolito soporte, HCl, CaCl₂ o mezclas (relación Cu:Cl entre 1:3 y 1:9), utilizada en un rango de temperatura entre 5 y 70°C, siempre que se mantenga un pH lo suficientemente ácido como para evitar la precipitación de CuCl.

Sin embargo, cuando se aumenta la concentración de cobre y sobre todo, de electrolito soporte, empieza a observarse la formación de cristales en las disoluciones, en función de la concentración y naturaleza del electrolito soporte y de la temperatura. En la Figura 4.1, aparece representada la temperatura mínima a la que se comienzan a observar cristales en las disoluciones de CuCl₂ 2M, en función del electrolito soporte utilizado, HCl o CaCl₂, y de su concentración.

Como se puede observar, la región de estabilidad con la temperatura de las disoluciones basadas en HCl es más amplia, es decir se puede aumentar más la concentración de cloruro total evitando la precipitación a temperatura ambiente.

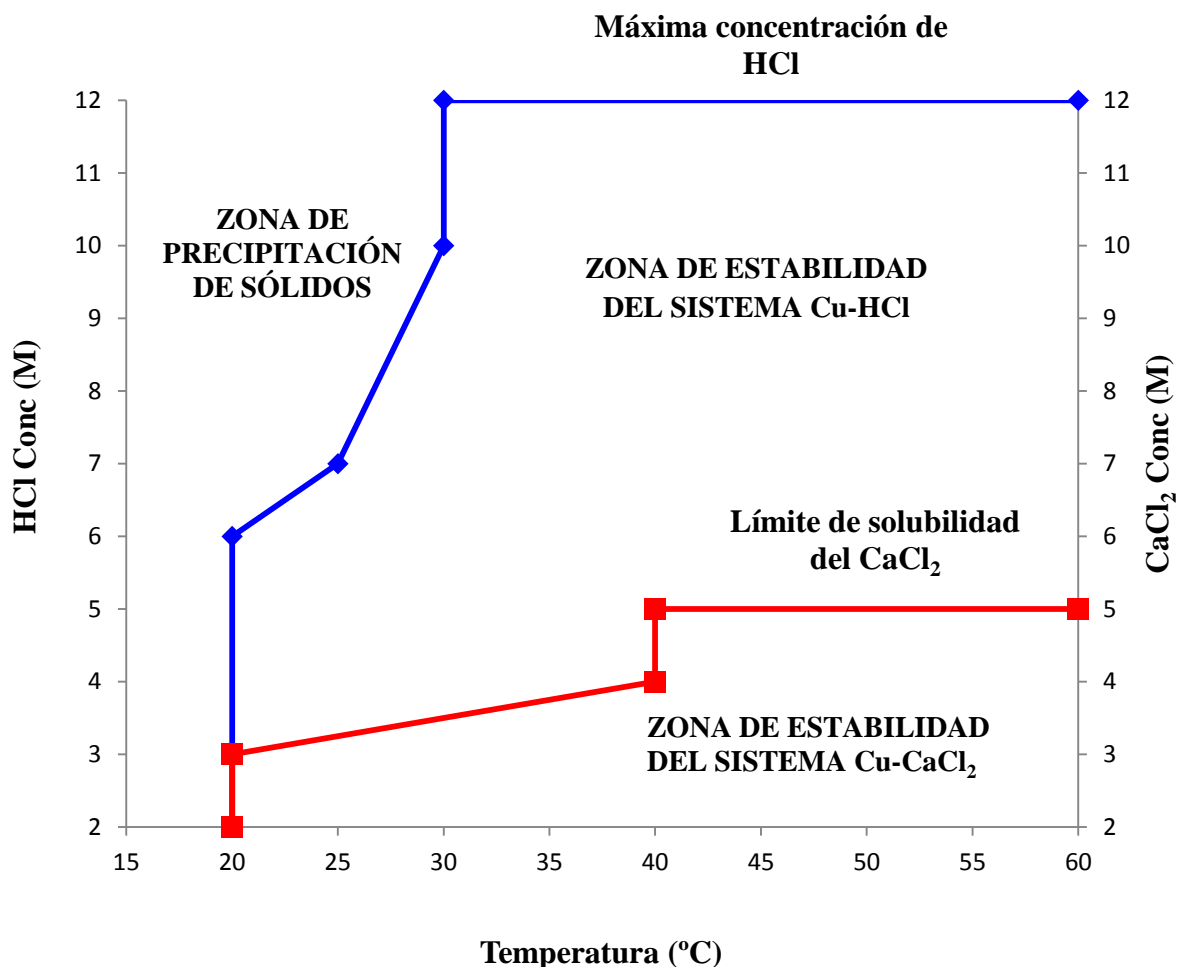


Figura 4.1. Diagrama de estabilidad en disolución de los electrolitos de CuCl_2 2M en función de la temperatura y la concentración de electrolito soporte, HCl o CaCl_2 . Los puntos delimitan la mínima temperatura a la que cada uno de los electrolitos permaneció estable en disolución, sin observarse precipitación de sólidos.

En el caso de utilizar CaCl_2 únicamente, no se podría superar la relación Cu:Cl de 1:5 ($[\text{CaCl}_2] = 3\text{M}$) y mantener la estabilidad de las especies a menos de 40 $^{\circ}\text{C}$ mientras que con el ácido, dicha temperatura se extendería hasta los 30 $^{\circ}\text{C}$ para una relación Cu:Cl de 1:6 ($\text{HCl} = 8\text{M}$) y hasta los 25 $^{\circ}\text{C}$ para una relación Cu:Cl de 1:5 ($\text{HCl} = 6\text{M}$). En cualquier caso, es recomendable trabajar un poco alejados de estos límites de temperatura, en los que se han detectado problemas de precipitación, para asegurar el correcto funcionamiento de los electrolitos en todo momento.

Sin embargo, si se utilizan mezclas de estos electrolitos soporte, el comportamiento frente a la cristalización mejora. En este caso es posible aumentar la relación Cu:Cl hasta 1:7 y mantener las disoluciones libres de cristales de CuCl_2 a 30°C . Las muestras de composición CuCl_2 2M/HCl 4M/ CaCl_2 3M y CuCl_2 2M/HCl 6M/ CaCl_2 2M resultaron ser estables a dicha temperatura durante más de seis meses. Sin embargo, si se trata de aumentar la concentración de CuCl_2 en las disoluciones, de 2M a 3M, manteniendo la relación Cu:Cl mínima de 1:5 mediante el uso de HCl, CaCl_2 o mezclas como electrolitos soporte, la cristalización de la totalidad de la disolución se produce en cuanto se enfría por debajo de 40°C .

Esto indica limitaciones en la utilización de elevadas concentraciones de cobre en estos electrolitos a medida que aumenta el estado de carga (SOC). Un electrolito cargado al 100% estaría idealmente compuesto únicamente por especies cúpricas, de las cuales la más estable es el CuCl_2 . Por tanto, podemos esperar complicaciones relacionadas con la formación de sólidos si se alcanzan estados de carga (SOC) próximos al 100% en los electrolitos. Para comprobar si existen los mismos problemas de cristalización a menores estados de carga se prepararon muestras mezclando CuCl y CuCl_2 en distintas proporciones, manteniendo una relación Cu:Cl de 1:5, variando el estado de carga entre 0 y 90% SOC.

Las disoluciones preparadas sólo con CuCl_2 presentan un color verde brillante, sin embargo cuando se añaden especies cuprosas la mezcla toma un color marrón oscuro. No se detectó cristalización en ninguna de las muestras preparadas mediante mezcla de sales de cobre a 2M en todo el rango de estado de carga, ni siquiera para un 90 %, donde el CuCl_2 es también la especie predominante. Parece que la mezcla de complejos cuprosos y cúpricos tiene un efecto positivo en la estabilización de los electrolitos y los procesos de cristalización parecen inhibirse en estas condiciones. Esta estabilización puede deberse posiblemente al balanceo en los equilibrios de complejación entre distintas especies de cobre.

El mismo comportamiento ha sido observado en electrolitos positivos de vanadio supersaturado [3], donde a estados de carga próximos al 100% se produce un descenso en la concentración de vanadio total en la disolución debido a la precipitación de especies, sin embargo, si el estado de carga se reduce hasta el 85%, los electrolitos de vanadio son estables a lo largo del tiempo. Al igual que ocurre con el vanadio, en el caso del cobre, el estado de carga (SOC) parece ser también una variable muy importante a tener en cuenta para asegurar la estabilidad en disolución de las especies electroactivas.

En el otro extremo, los electrolitos compuestos únicamente por especies cuprosas (SOC 0%), preparados a partir de CuCl, pueden presentar problemas de precipitación si la cantidad de cloruros no es lo suficientemente elevada o si aumenta el pH. En estas condiciones se produce la precipitación de CuCl, un sólido blanco, que puede dar lugar a problemas operacionales similares al caso de la formación de cristales de CuCl₂. Sin embargo la solubilidad del CuCl en agua es mayor que la del CuCl₂, siempre que den las condiciones apropiadas en el medio.

Para comprobar el límite de solubilidad y la estabilidad de disoluciones cuprosas (0% SOC) se prepararon muestras con concentraciones crecientes de CuCl (1, 2.5 y 3M), de nuevo manteniendo fija la relación CuCl en 1:5 (1:7 para las disoluciones 1M), según se indica en la Tabla 4.1. Además se estudió la influencia del pH en la precipitación del CuCl y su variación en función de la composición del electrolito soporte; CaCl₂, HCl o mezclas. En este ensayo se extendió el rango de temperaturas entre 5 y 70°C mediante el empleo de un baño criostático, para una caracterización más completa. Ninguna de las muestras preparadas presentó problemas de precipitación en todo el rango de temperaturas, a excepción de la número 1, que presentó problemas de precipitación independientemente de la temperatura utilizada.

El uso de CaCl₂ como único componente del electrolito soporte no permite mantener el pH en valores lo suficientemente ácidos como para evitar la precipitación,

confirmando la hipótesis de que no sólo la concentración de cloruros es importante, también lo es el pH, y por tanto, el empleo de HCl es indispensable en la preparación de electrolitos. En cualquier caso, la utilización de CuCl permite aumentar la concentración de 2M a 3M sin problemas de precipitación ni cristalización en todo un rango de temperatura bastante extenso (5-70°C). En la Tabla 4.1, se muestra la variación en los valores de pH y potencial redox (ORP) de las distintas disoluciones preparadas.

Tabla 4.1. Composición, pH, ORP y estabilidad en disolución, en un rango de temperaturas entre 5 y 70°C, de electrolitos de cobre entre 1 y 3M.

Muestra	[CuCl] /M	[CaCl ₂] /M	[HCl] /M	pH	ORP (mV)	Precipitación de CuCl (5-70°C)
1	1	3	0	3.22	200.1	Si
2	1	2	2	-0.92	139.2	No
3	1	0	6	-0.95	146.9	No
4	2.5	3.5	3	-1.46	161.6	No
5	3	4	4	-1.62	177.4	No

Un aspecto observable es la gran diferencia en los valores de ORP que presentan las disoluciones de CuCl frente a disoluciones de CuCl₂ de composición similar. Mientras que un electrolito descargado (de CuCl) presenta potenciales de entre 140 y 200 mV, dependiendo de la composición exacta, en un electrolito cargado al 100% (CuCl₂) estos valores se sitúan en torno a los 700 mV (medidos con la misma sonda ORP).

Esta gran diferencia se debe a que el potencial observado en los electrolitos corresponde al sumatorio de los potenciales individuales de cada una de las especies involucradas en la formación de distintos equilibrios de complejación que suceden en el medio. Puesto que estas especies son muy diferentes si las disoluciones se preparan a partir de Cu(I) o Cu(II), también lo son sus respectivos potenciales redox.

Por tanto, las principales variables que influyen en la precipitación o cristalización de sólidos en electrolitos de cobre son las siguientes:

- ✓ *Concentración de sales de cobre:* a medida que aumenta las complicaciones son mayores debido a la necesidad de aumentar también la concentración del electrolito soporte. Además, las sales estudiadas, CuCl y CuCl_2 presentan límites de solubilidad diferentes, indicando que la composición y concentración de distintas especies complejas de cobre en los electrolitos afecta a dichos límites y por tanto a los mecanismos de precipitación.
- ✓ *Composición del electrolito soporte:* La formación de cristales de CuCl_2 se produce a temperaturas menores cuando se utiliza ácido como principal constituyente del electrolito soporte. La mezcla de CaCl_2 y HCl permite aumentar la concentración de cloruros en el medio sin que se produzca precipitación con respecto a cada una de las fuentes de cloruro por separado.
- ✓ *Estado de carga (SOC):* Los electrolitos de cobre son estables a altas concentraciones (2-3M) en un amplio rango de temperatura (5-70°C) para la mayoría de los estados de carga. Sin embargo se han detectado problemas de cristalización de agujas de CuCl_2 en electrolitos con estados de carga cercanos al 100%, indicando limitaciones en la carga de electrolitos muy concentrados.
- ✓ *Cantidad de cloruros libres en disolución:* La falta de agente complejante produce la precipitación de CuCl en electrolitos con un bajo estado de carga, por tanto es necesario respetar la relación Cu:Cl mínima de 1:5.
- ✓ *pH:* es necesario mantener valores lo suficientemente ácidos para evitar la precipitación de CuCl . Por consiguiente, la utilización de ácido clorhídrico es indispensable en la preparación de los electrolitos de cobre.
- ✓ *Temperatura:* en general se ha observado una mayor estabilidad de las disoluciones cuando se utilizan temperaturas por encima de la ambiente. A partir de 40°C los problemas de precipitación se minimizan o desaparecen en la mayoría de las muestras estudiadas.

4.1.2. Densidad y viscosidad

En este apartado, el objetivo es la determinación cuantitativa de los valores de distintas propiedades físicas de los electrolitos, tales como la densidad y la viscosidad, así como la relación entre ellas y su influencia en el comportamiento electroquímico y fluidodinámico del sistema. La densidad y especialmente, la viscosidad, de los electrolitos son propiedades importantes a la hora de diseñar los circuitos hidráulicos y la geometría del reactor.

Estas variables determinan el régimen de circulación de los fluidos, laminar o turbulento, y están incluidas en la ecuación de Bernoulli para fluidos incompresibles (Ecuación 3.2), la cual determina la energía que necesitan las bombas para impulsar los electrolitos desde los tanques de almacenamiento hasta el interior del reactor. Dado que la batería de flujo debe ser capaz de alimentar a las bombas durante su operación, es esencial trabajar con electrolitos que presenten valores bajos de densidad y viscosidad, a fin de minimizar el consumo en el bombeo. Además, las propiedades físicas de los electrolitos, y en especial la viscosidad, influyen en los mecanismos de transporte de materia y por tanto, también en la respuesta electroquímica de los pares redox.

En la Figura 4.2 se muestra como varía la densidad de las disoluciones de CuCl_2 2M preparadas con los distintos electrolitos soporte, CaCl_2 y HCl , a medida que se aumenta su concentración. Las disoluciones preparadas con CaCl_2 presentan valores de densidad considerablemente mayores que aumentan linealmente con la concentración de cloruros en el medio, llegando hasta valores de 1.6 g/cm^3 . En las disoluciones preparadas con HCl , la variación en la densidad con la concentración es menor, con valores máximos de 1.3 g/cm^3 para los electrolitos con mayor concentración en cloruros. Estos valores son muy parecidos a los observados en electrolitos de vanadio con concentraciones similares; a 2M la densidad de estos electrolitos se sitúa en torno a 1.45 g/cm^3 [3].

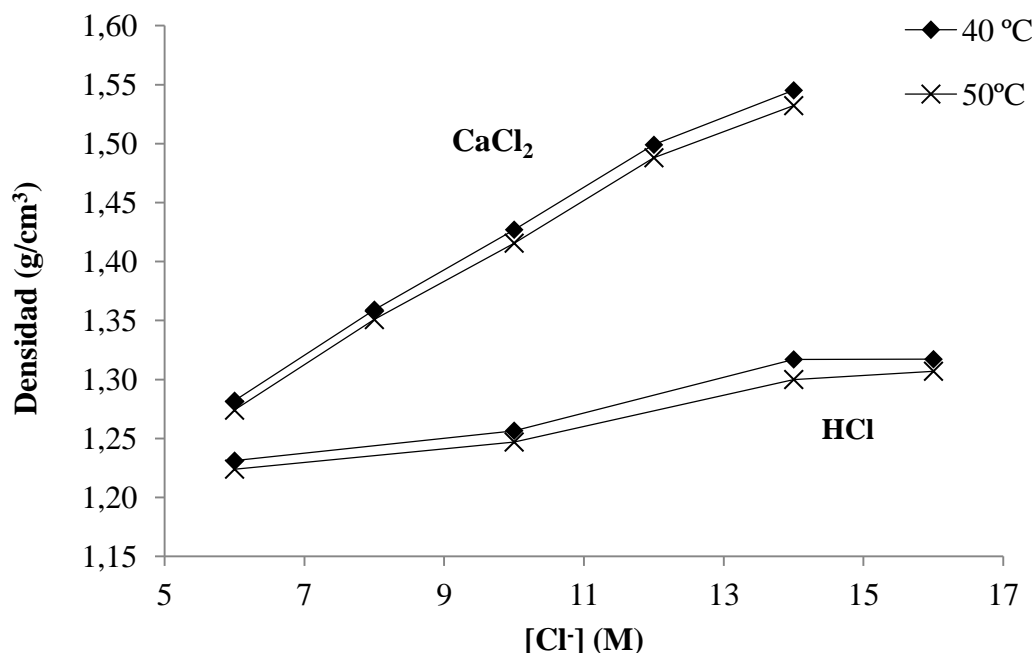


Figura 4.2. Comparación entre los valores de densidad (g/cm^3) de electrolitos de CuCl_2 2M en HCl y CaCl_2 respectivamente, a medida que se aumenta la concentración del electrolito soporte hasta el límite de solubilidad o saturación observado en cada caso. Las medidas fueron tomadas con un densímetro digital a una temperatura estable de 40 y 50°C.

En la Figura 4.3 se muestran los valores de viscosidad de las disoluciones de CuCl_2 (2M) en los dos electrolitos soporte, CaCl_2 y HCl, en función de la concentración total de cloruro presente en el medio. En el caso del HCl, la viscosidad es mucho menor y varía menos cuando se aumenta la concentración del mismo en el electrolito soporte hasta una concentración total de cloruros de 14M ($[\text{HCl}]=10\text{M}$). Sin embargo, en los electrolitos de CaCl_2 , la viscosidad se triplica si se aumenta su concentración de 3M ($[\text{Cl}^-]=10\text{M}$) a 5M ($[\text{Cl}^-]=14\text{M}$). El mismo comportamiento observado en los electrolitos preparados con CaCl_2 ha sido previamente reportado por Satoh y Hayashi para otros electrolitos soporte similares como el LiCl, LiBr, KF, NaBr, etc [4], donde a bajas concentraciones ($<1\text{M}$) la viscosidad varía linealmente con la concentración. Sin embargo, al exceder cierto valor de concentración la viscosidad se dispara, lo cual se puede atribuir a la rotura de la molécula de agua debido a las fuertes interacciones entre las esferas de hidratación de los iones en la disolución.

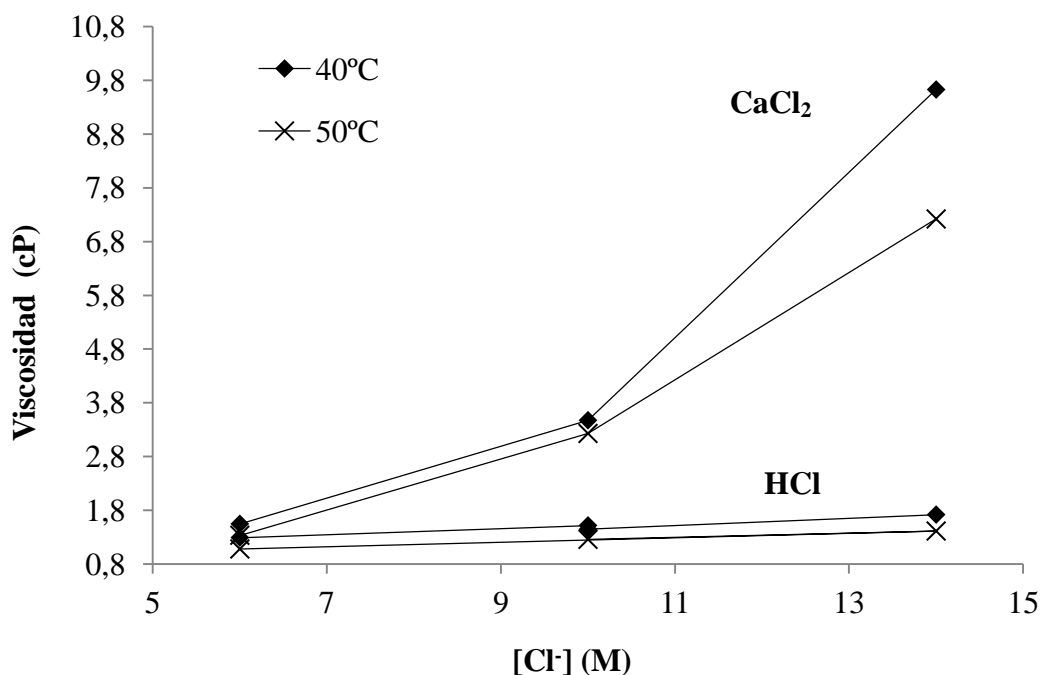


Figura 4.3. Viscosidad en cP de los electrolitos de CuCl_2 2M en HCl y CaCl_2 a 40 y 50°C , a medida que se aumenta el contenido en cloruros mediante la adición de cantidades crecientes de cada uno de los electrolitos soporte.

Por tanto, puede decirse que, en disoluciones muy concentradas, la estructura el disolvente cambia con respecto a las más diluídas y en consecuencia, se pueden esperar cambios en las propiedades físico-químicas de las disoluciones. Skyllas-Kazacos también ha publicado resultados similares obtenidos durante la preparación de electrolitos de vanadio supersaturados [3], donde la disminución en la reversibilidad y los coeficientes de difusión de las especies de vanadio se atribuyen directamente a problemas con el mojado de los electrodos, derivados del notable aumento de la viscosidad en las disoluciones cuando se supera cierto límite de concentración en el electrolito soporte (H_2SO_4).

En el caso de los electrolitos de cobre, la respuesta electroquímica del par Cu(II)/Cu(I) también presenta cierta dependencia con la viscosidad, tal como se comentará en el apartado 4.2. La importante pérdida de reversibilidad y la disminución en las corrientes de pico observadas cuando se aumenta la concentración de CaCl_2 en el

electrolito soporte de 3M a 5M, límite de solubilidad del CaCl_2 , se puede relacionar por tanto, con el acusado aumento en los valores de viscosidad medidos en estas dos disoluciones. En la Tabla 4.2 se muestra cómo varían la densidad y la viscosidad en disoluciones con mezclas de electrolitos soporte a medida que varía su composición. Como se puede observar, la viscosidad aumenta considerablemente debido a la adición de CaCl_2 , pero también debido al aumento en la concentración de cobre:

Tabla 4.2. Variación de la densidad y la viscosidad de electrolitos de cobre a medida que se varía la concentración de cobre o de electrolito soporte, HCl o CaCl_2 . T=40°C

[Cu]/M	[HCl] /M	[CaCl_2] /M	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Viscosidad (cP)
2	6	0	1.28	1.49
2	6	1	1.37	2.23
2	6	2	1.42	3.05
3	4	4	1.51	5.43

Del mismo modo que antes, la pérdida de reversibilidad observada en los electrolitos más concentrados en cobre se puede atribuir a complicaciones en los procesos de transporte de materia cuando se alcanzan valores de viscosidad elevados.

La viscosidad del electrolito de concentración 3M en cobre, es muy superior a la del agua, sin embargo, disminuye considerablemente con la temperatura. A 25°C, se observaron valores de viscosidad en este electrolito de 7.83 cP, mientras que a 60°C, la viscosidad disminuye hasta 3.53 cP. En electrolitos de vanadio 2M en H_2SO_4 la viscosidad considerablemente mayor que en los electrolitos de cobre, y alcanza valores de 10 cP [3]. Sin embargo, sistema VRB avanzado, donde se utilizan mezclas de HCl y H_2SO_4 como electrolito soporte, es posible reducir la viscosidad hasta 6 cP [5] a la temperatura de operación de este sistema, mejorando la cinética de los pares redox de vanadio.

4.1.3. Conductividad

El aumento de viscosidad en las disoluciones afecta a la movilidad de las especies y por tanto afecta también a la conductividad de las disoluciones. Una mayor conductividad en los electrolitos se traduce en una menor resistencia al transporte de carga, minimizando las pérdidas por energía disipada dentro del reactor.

Por tanto, el excesivo aumento en las concentraciones tanto de las especies de cobre como de electrolitos soporte puede producir efectos indeseados en la conductividad, debido al mencionado aumento de viscosidad. La conductividad máxima en HCl, 850 mS/cm, se obtiene a concentraciones entre 4 y 6M y a partir de ahí disminuye. Lo mismo sucede con el CaCl_2 , cuyo límite de concentración para obtener buena conductividad se encuentra entre el 20-30% en peso. Las disoluciones preparadas únicamente con HCl presentan una conductividad notablemente mayor que la preparadas con CaCl_2 , como es de esperar dada la alta concentración de protones que contienen.

En la Tabla 4.3, se presentan algunos valores de conductividad medidos en distintas muestras de electrolitos soporte a temperatura ambiente en función de la concentración de los mismos y de la concentración de cobre. Los electrolitos soporte 1 y 2 contienen 4M de HCl y CaCl_2 respectivamente; como se puede observar, la conductividad del HCl es siete veces superior a la del CaCl_2 , debido a la mayor movilidad y menor tamaño de los iones en disolución.

Tabla 4.3. Variación de la conductividad de los electrolitos soporte a medida que se aumenta la concentración de cloruros en el medio y efecto de la adición de cobre en la conductividad del electrolito.

Electrolito	[CuCl]/M	[Cl ⁻]/M	[HCl]/M	[CaCl ₂]/M	K (mS/cm)
1	0	4	4	0	737.2
2	0	8	0	4	111.8
3	0	12	4	4	351.8
4	3	15	4	4	137.8

El electrolito soporte número tres combina las dos fuentes de cloruro, HCl y CaCl₂, y su conductividad aumenta considerablemente respecto a la disolución 2. Esta tendencia puede compararse con la observada en los coeficientes de difusión de especies de Cu(I) en los distintos electrolitos, comentada en el apartado 4.2.3. Sin embargo, cuando se añaden altas concentraciones de especie electroactiva (3M en cobre), la conductividad de la disolución disminuye en más de un 50% (electrolito 4) con respecto al electrolito soporte únicamente (electrolito 3), aunque su valor sigue siendo apropiado para su aplicación en baterías de flujo.

En la Figura 4.4 se observa la dependencia lineal de la conductividad con la temperatura en un electrolito de composición 3M CuCl/4M HCl/4M CaCl₂.

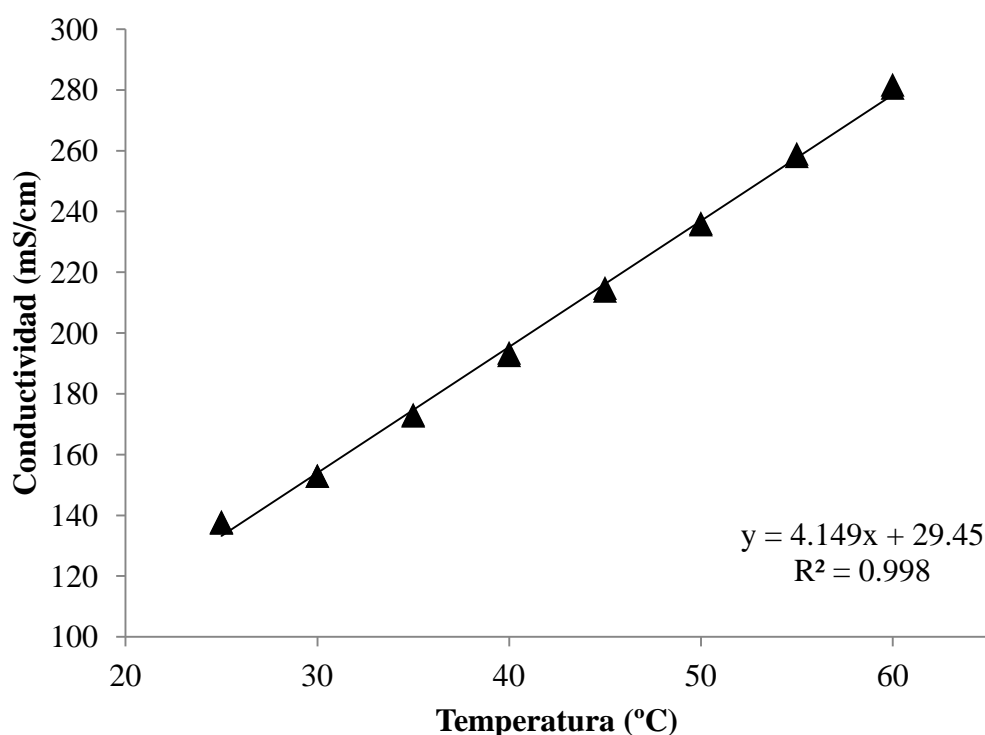


Figura 4.4. Variación de la conductividad (▲) y la viscosidad (●) de un electrolito de cobre 3M CuCl/ 4M HCl/ 4M CaCl₂, en función de la temperatura de operación.

La conductividad llega a doblarse si se aumenta la temperatura de 25 a 60°C mientras que la viscosidad se reduce a menos de la mitad, como se ha comentado anteriormente. Los valores de viscosidad y conductividad observados en estos electrolitos podrían explicar las diferencias en el comportamiento electroquímico de los mismos cuando se utilizan distintas fuentes de cloruro como electrolito soporte.

Una vez comprobada la influencia de la temperatura en las propiedades físicas de los electrolitos, puede considerarse a esta variable como uno de los principales parámetros de operación para el correcto funcionamiento de estos electrolitos en baterías de flujo redox.

4.2. Electroquímica del par redox Cu(II)/Cu(I) en medio cloruro

4.2.1. Efecto de la concentración de cloruros en el medio

Para poder evaluar el efecto de la concentración de agente complejante en la reversibilidad de los procesos electroquímicos del par redox Cu(II)/Cu(I), se añadieron distintas cantidades de cloruros a los electrolitos y se analizaron las respuestas voltamétricas del sistema de acuerdo con los criterios de reversibilidad presentados en la sección 3.3.3. La concentración de cloruro en el medio se aumentó mediante la adición de sales como NaCl o CaCl₂. Para evitar problemas de precipitación, el pH se ajustó a 0 en todas las disoluciones mediante la adición de HCl concentrado (ver Tabla 4.4)

Tabla 4.4. Composición y pH de las disoluciones utilizadas en el estudio de la influencia de la concentración de cloruros en la reversibilidad y el potencial redox del par Cu(II)/Cu(I).

Relación Cu:Cl	pH inicial	pH final	[CuCl ₂] (M)	[NaCl] (M)	[CaCl ₂] (M)	[HCl](M)
1:3	1	0	1	0.001	0	1
1:5	0.95	0	1	2	0	1
1:7	0.6	0	1	4	0	0.8
1:9	0	0	1	0	3.5	0

En la Figura 4.5 se muestran las voltametrías cíclicas de las disoluciones de CuCl₂ a 1M con distintas relaciones Cu:Cl; 1:3, 1:5, 1:7 y 1:9. La separación entre potenciales de pico (ΔE) a altas concentraciones de cloruro disminuye considerablemente, indicando una mejora sensible de la reversibilidad del proceso. Puede observarse que, mientras el pico anódico aparece en la misma región de potencial para todas las

concentraciones de cloruro, el desplazamiento del pico catódico es mucho más pronunciado, por lo que el aumento en la reversibilidad del proceso se puede atribuir a una mejora en la cinética de la semireacción de reducción.

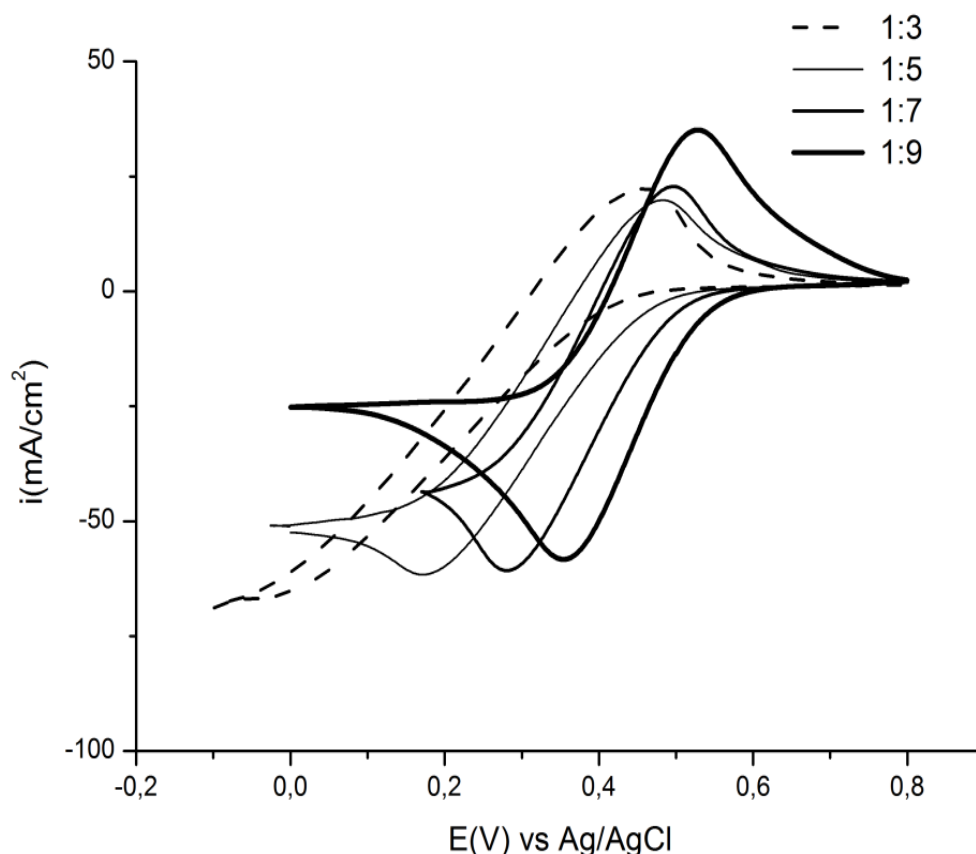


Figura 4.5. Voltametrías cíclicas de las disoluciones de CuCl_2 1M a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido=10 mV/s, $T=50^\circ\text{C}$

Cuando se utilizan bajas concentraciones de cloruro, relación Cu:Cl=1:3, no es posible observar el pico de reducción con claridad. La forma de las voltametrías indica una transición directa de Cu(II) a cobre metálico sin la formación del ión cuproso. Si el barrido se extiende a valores de potencial ligeramente más negativos, puede observarse el bucle de nucleación asociado a la electrodeposición de cobre. Es posible que a velocidades de barrido más bajas pueda detectarse la presencia de Cu(I), sin embargo y por comparativa de las curvas representadas en la Figura 5.1, parece claro

que cuando existe poca cantidad de cloruro libre en el medio, los iones cuprosos no son estables, al menos en concentraciones detectables en las condiciones de medida utilizadas. En estas condiciones, la reducción directa de Cu(II) a Cu⁰ parece estar favorecida frente a la reducción a Cu(I).

A medida que la cantidad de cloruro en el medio aumenta, se favorece la estabilidad de especies complejas de Cu(II) con un mayor número de coordinación y carga más negativa, observando una mejora considerable de la reversibilidad. El tamaño y la carga de las especies afectan a su movilidad, y por tanto a los mecanismos de transporte de materia (por migración y difusión) que, a medida que aumenta la concentración de cloruro en el medio, se ven favorecidos mejorando la cinética global y la reversibilidad del proceso. Esta mejora en la reversibilidad se muestra con más claridad en la Tabla 4.5, donde puede observarse que tanto la separación entre potenciales de pico (ΔE) como la anchura de los mismos ($E_p - E_{p/2}$) disminuyen al variar la relación Cu:Cl entre 1:3 y 1:5.

Los valores de ΔE obtenidos se alejan de los 59 mV que establecen los criterios de reversibilidad, incluso a bajas velocidades de barrido, por tanto consideraremos a esta reacción como cuasi-reversible. Sin embargo parece que el grado de reversibilidad es bastante similar una vez se alcanza la relación Cu:Cl de 1:5.

Tabla 4.5. Separación entre potenciales de pico y potencial a la mitad de la altura de pico ($E_p - E_{p/2}$) para los electrolitos de CuCl₂ 1M a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido= 20 mV/s, T= 50°C

Relación Cu:Cl	ΔE (V)	$E_p - E_{p/2}$ (V)
1:3	0.57	0.17
1:5	0.31	0.16
1:7	0.31	0.15
1:9	0.31	0.14

La relación entre corrientes de pico (i_{pa}/i_{pc}) es también próxima a la unidad una vez la concentración total de cloruros es igual o mayor a 5 veces la concentración de cobre, indicando la reversibilidad del proceso. A concentraciones menores, esta relación se desvía de la unidad como puede observarse en la Tabla 4.6. A relaciones Cu:Cl de 1:3 la relación de intensidades de pico es considerablemente mayor que 1, indicando de nuevo complicaciones en el proceso de reducción de los complejos asociadas a la inestabilidad del Cu(I).

Tabla 4.6. Relación entre intensidades de pico (i_{pa}/i_{pc}) de los electrolitos de CuCl_2 1M a distintas temperaturas en función de la relación Cu:Cl; velocidad de barrido= 20 mV/s.

Temperatura (°C)	Relación Cu:Cl			
	1:3	1:5	1:7	1:9
30	1.54	0.97	0.93	1.09
40	1.37	0.92	0.88	1.08
50	1.21	0.89	0.88	1.03

En general, un proceso idealmente reversible es aquel que implica únicamente etapas simples de transferencia de carga y de materia, la primera mucho más rápida que la segunda, tal como se ha descrito en el apartado 3.3.1. Algunos autores sugieren que, en el sistema Cu-Cl en medio acuoso, la desviación de la relación de intensidades de pico se debe a la presencia adicional de diferentes mecanismos de adsorción de especies cúpricas y cuprosas sobre electrodos de grafito [6][7][8].

Dado que los experimentos se realizaron sin agitación, empleando altas concentraciones de cobre y utilizando barras de grafito como electrodo de trabajo, es de esperar que los efectos de difusión, migración y adsorción afectaran a la respuesta voltamétrica y por tanto a la separación de potenciales y corrientes de pico. A pesar de las imprecisiones en la toma de medidas, los resultados obtenidos indican cierto grado de reversibilidad en los procesos redox del par Cu(II)/Cu(I) y permiten establecer una

serie de tendencias en el comportamiento de los electrolitos cuando se modifica su composición o las condiciones experimentales.

Si no existen complicaciones cinéticas en los procesos de transferencia de carga, el mecanismo de reacción se encuentra controlado entonces por la etapa de difusión. Según la segunda ley de Fick, la difusión introduce cierta dependencia de la intensidad de corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [9]. Con el objetivo de evaluar esta influencia de los efectos difusionales en las respuestas voltamétricas, se han representado las corrientes de pico (i_p) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$).

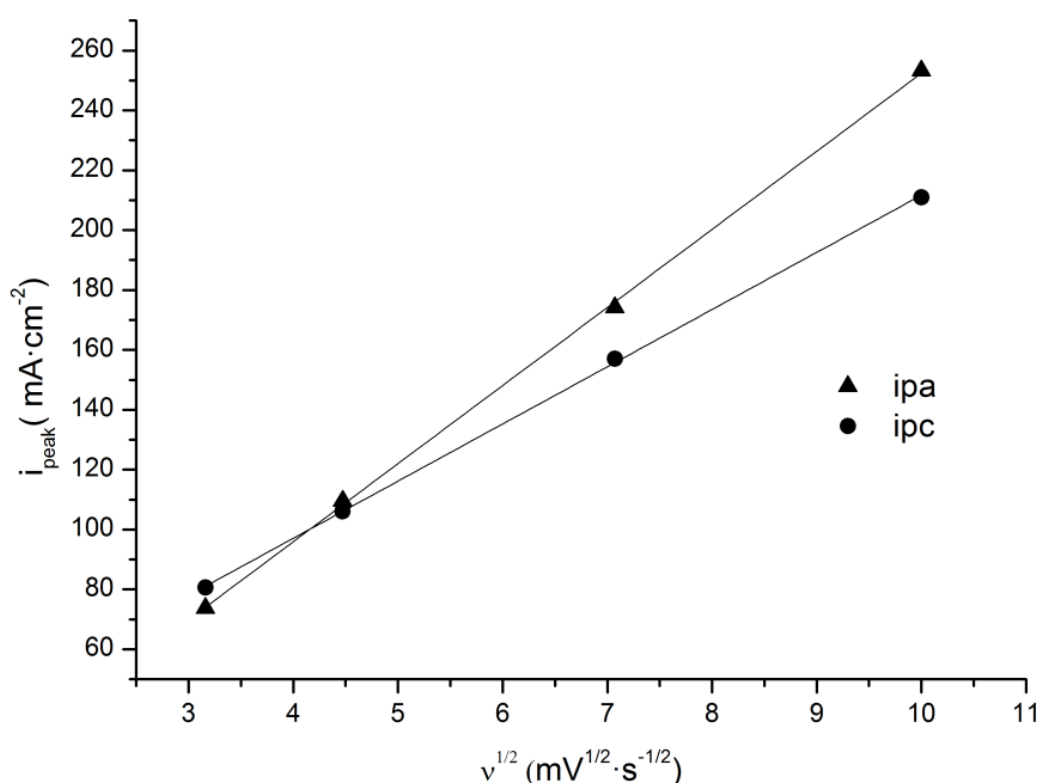


Figura 4.6. Representación de las intensidades de pico anódicas y catódicas de los electrolitos de CuCl_2 1M (relación Cu:Cl =1:9) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido; $T=50^\circ\text{C}$. La relación lineal entre estos parámetros indica que el proceso está controlado por difusión y los coeficientes pueden obtenerse a partir del valor de la pendiente de la recta.

Los resultados representados en la Figura 4.6 indican una dependencia lineal entre estas dos variables independientemente de la concentración de cloruro utilizada (una vez se alcanza la relación 1:5 y las especies cuprosas son estables), confirmando que se trata de procesos cuasirreversibles controlados por difusión, en el rango de velocidades de barrido seleccionado en este estudio (entre 10 y 100 mV/s). La pendiente de estas curvas puede utilizarse para estimar el valor de los coeficientes de difusión. Según la expresión de Randles-Sevcik para procesos irreversibles (Ecuación 3.5) [10], el coeficiente de difusión D_0 es proporcional a dicha pendiente.

Es notable la diferencia observada entre los valores de los coeficientes de difusión para las especies de Cu(I) y Cu(II), calculados a partir de las pendientes anódicas o catódicas respectivamente. Mientras que para una relación 1:9 a 30°C el coeficiente de difusión anódico está en torno a $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, el catódico es mucho menor y se encuentra en torno a $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Esto verifica de nuevo las conclusiones extraídas de la Figura 4.5, donde la forma de las curvas hace intuir un mayor control difusional en la etapa de reducción. Tal como se ha comentado ya, las diferencias observadas en las pendientes anódicas y catódicas y, por tanto, en los coeficientes de difusión pueden atribuirse a diferencias en el tamaño y la carga de las distintas especies oxidadas y reducidas, que afectan a su movilidad en la capa de difusión cuando viajan desde la superficie del electrodo al seno de la disolución y viceversa.

Los valores de coeficientes de difusión obtenidos están en el rango de valores encontrados en bibliografía para el ión cuproso hidratado ($7.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [11] y son incluso superiores a los obtenidos para el V(IV) sobre electrodos de grafito en ácido sulfúrico [12] o metanosulfónico (MSA) [13], que se sitúan en torno a $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

El efecto de la concentración de cloruros en el desplazamiento de los potenciales de los picos anódicos y catódicos se ha analizado más detalladamente en las Figuras 4.7 y 4.8, estos potenciales aparecen representados respectivamente en función de la velocidad de barrido.

Se puede observar cierta dependencia de estos potenciales con la velocidad de barrido, lo cual también es típico de un proceso cuasirreversible. Sin embargo, la principal conclusión que puede extraerse de estas figuras es el desplazamiento de los potenciales hacia valores mucho más positivos a medida que aumenta la concentración de cloruro en el medio. A pesar de que el grado de reversibilidad no mejora al añadir más cloruros en el medio una vez se alcanza la relación Cu:Cl de 1:5, punto donde los complejos de Cu(I) parecen estabilizarse, una mayor concentración de cloruro libre en el medio provoca un desplazamiento del potencial redox del par Cu(II)/Cu(I) hacia valores mucho más positivos.

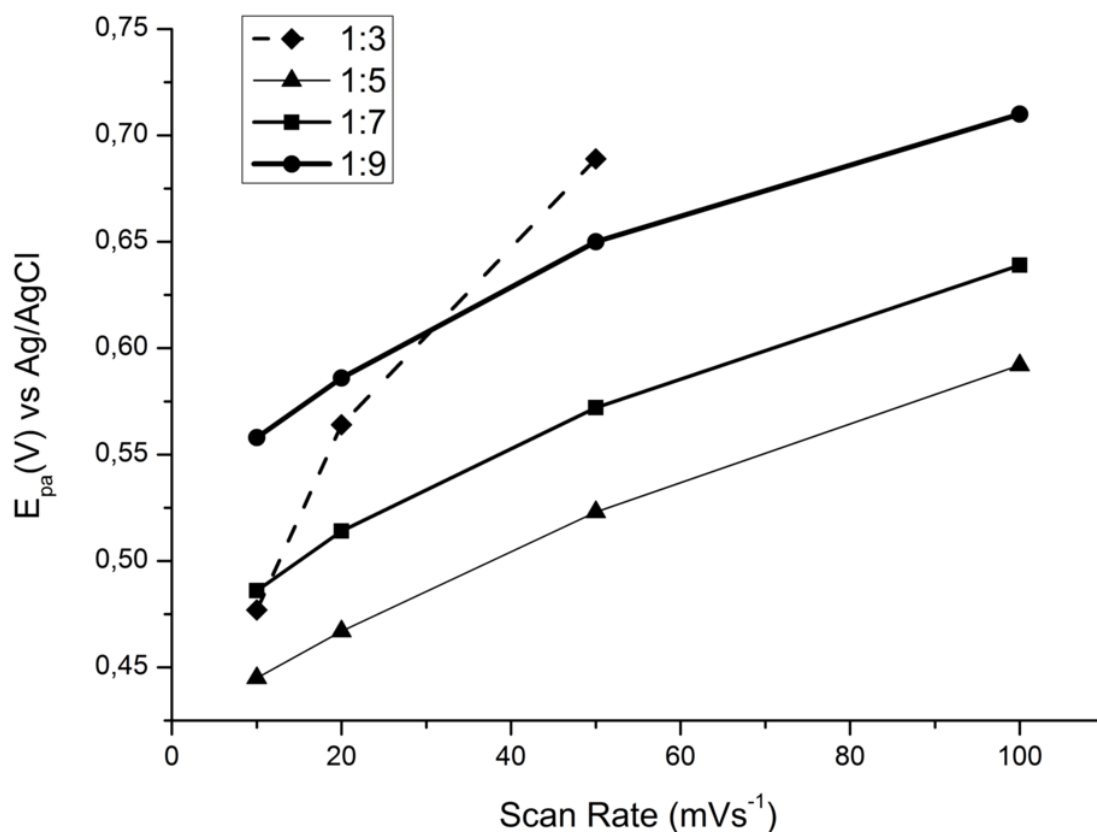


Figura 4.7. Potenciales de pico anódicos de los electrolitos de CuCl_2 1M a distintas velocidades de barrido a medida que se varía la relación Cu:Cl; $T=50^\circ\text{C}$.

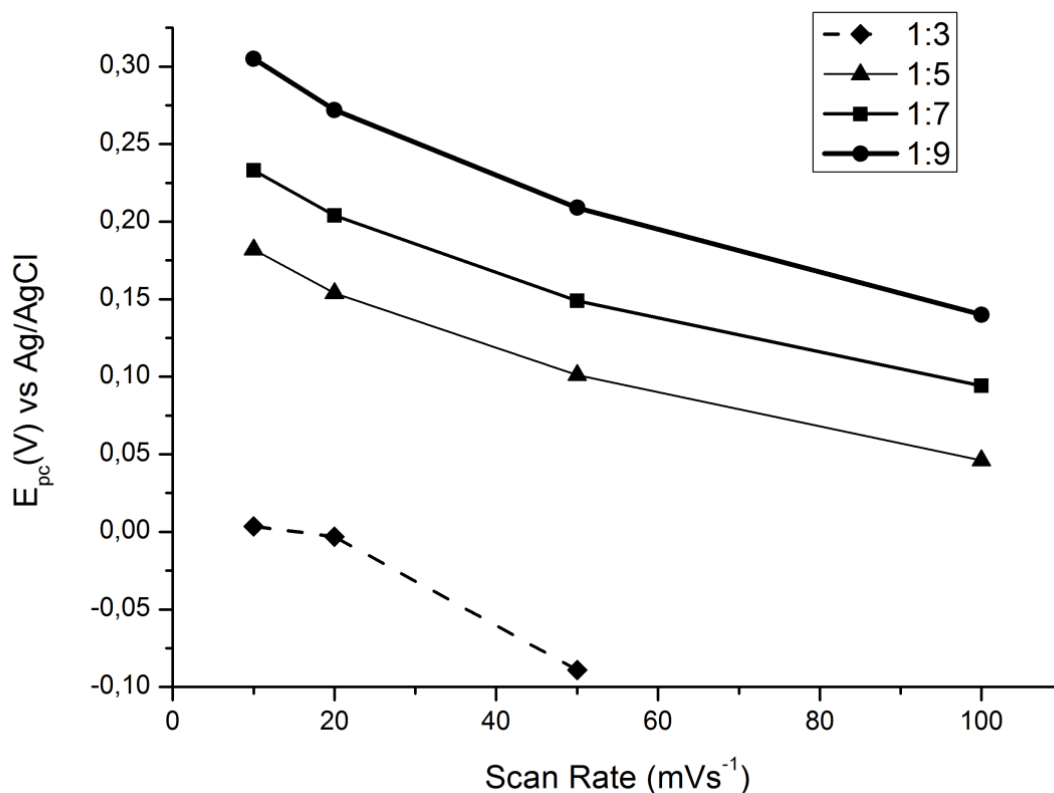


Figura 4.8. Potenciales de pico catódicos de los electrolitos de CuCl_2 1M a distintas velocidades de barrido a medida que se varía la relación Cu:Cl; $T=50^\circ\text{C}$.

Según los datos de la Tabla 4.7, a altas concentraciones de cloruros, dicho potencial se desplaza hasta 0.5V con respecto al potencial estándar de este par ($E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^0 = 0.15 \text{ V}$ vs NHE), aproximándose al potencial redox observado para el par Fe(III)/Fe(II) en condiciones similares [14].

Tabla 4.7. Potencial formal observado en la los electrolitos de CuCl_2 1M a medida que se varía la relación Cu:Cl; $T=50^\circ\text{C}$.

Cu:Cl ratio	E (V) vs Ag/AgCl
1:3	0.274
1:5	0.314
1:7	0.361
1:9	0.443

El potencial redox observado en estos electrolitos viene dado por la energía libre de formación (ΔG_f) de las distintas especies complejas estables en las distintas disoluciones, por tanto no es de extrañar que difiera significativamente del potencial estándar de los iones de cobre libres en disolución.

Los valores teóricos del potencial redox de las distintas especies complejas pueden calcularse a partir de los datos termodinámicos encontrados en bibliografía [15]-[19]. Hay que tener en cuenta que la dispersión de dichos datos es grande debido a la variación en las condiciones experimentales en las que estos estudios fueron realizados, especialmente en el caso de los complejos de Cu(II). Esto dificulta la comparación directa de estos datos con nuestros resultados experimentales, sin embargo se han calculado los potenciales teóricos de distintos equilibrios entre especies cuprosas y cúpricas estables a distintas concentraciones de cloruro, aplicando la ecuación de Nernst, de forma que puedan compararse con nuestros valores experimentales.

En la Figura 4.9, se observa un incremento logarítmico en los valores de potencial a medida que se aumenta la concentración de cloruro para los distintos equilibrios teóricos. Nuestros datos experimentales se desvían de la tendencia logarítmica y los valores de potencial de los distintos electrolitos aumentan de forma casi lineal con la concentración de cloruro. Este comportamiento se atribuye a la existencia de mecanismos mucho más complejos de los que se sugieren en bibliografía y a la existencia de especies que no han sido consideradas en dichos cálculos termodinámicos. Por ejemplo, no se tiene en cuenta la posible existencia de complejos polinucleares, en los que interviene más de un átomo de cobre.

En el caso del ion cuproso, se ha detectado la existencia de formas complejas desde CuCl_4^{3-} hasta $\text{Cu}_5\text{Cl}_9^{4-}$ [19][21] cuando las concentraciones de cloruro en el medio son muy altas. Este tipo de complejos no se han conseguido determinar para el ion cúprico[22]-[24], sin embargo es muy probable la presencia de otros equilibrios en los

que intervenga más de un mol de cloruro, especialmente en los electrolitos con mayor concentración de cloruro, donde intervienen especies con menor número de coordinación tales como CuCl_3^- o CuCl_4^{2-} .

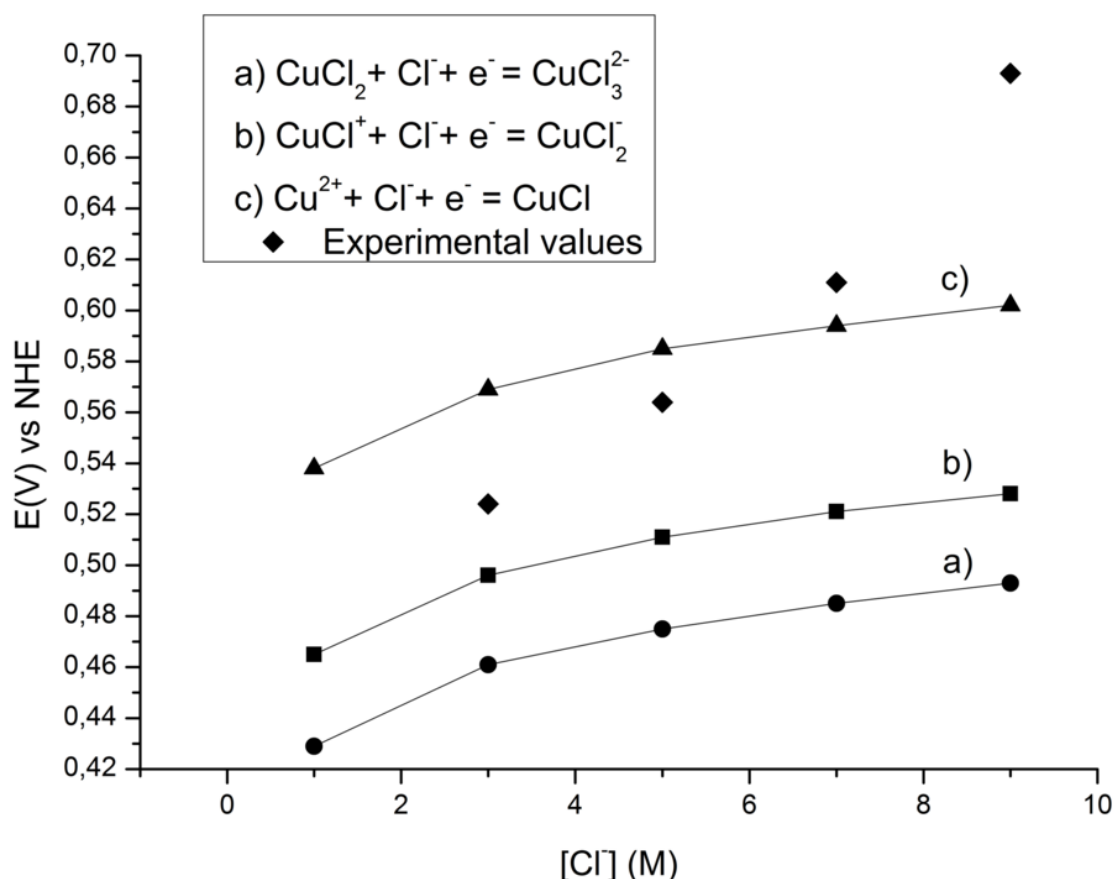


Figura 4.9. Comparación de los potenciales de Nernst calculados para los equilibrios a) b) y c) (líneas) y potencial experimental observado (♦) en las disoluciones de CuCl_2 1M a medida que se varía la relación Cu:Cl.

Según los resultados obtenidos en este estudio preliminar a concentraciones de cobre de 1M, la adición de altas concentraciones de cloruros es un factor clave para el aumento en el grado de reversibilidad electroquímica de los procesos redox del par Cu(II)/Cu(I) . La mejora en la reversibilidad puede atribuirse directamente a la estabilización de distintos cloro-complejos de cobre en la disolución, especialmente

los de Cu(I). Además, en estas condiciones el potencial redox se desplaza en torno a 0.5V hacia valores mucho más positivos que el estándar, aproximándose al potencial redox observado para el par Fe(III)/Fe(II).

Por tanto, el control de la concentración de cloruro en las disoluciones parece ser uno de los parámetros fundamentales para la operación de una batería de flujo que utilice complejos de cobre como electrolito positivo (par redox Cu(II)/Cu(I)), ya que condicionará en gran medida el potencial de celda y la eficiencia en los procesos de carga y descarga.

4.2.2. Efecto de la temperatura

La temperatura es una de las variables que influye tanto en la cinética cualquier proceso electroquímico, ya que la constante de reacción depende de ella según la ecuación de Arrhenius, como en su termodinámica, al estar incluida en la ecuación de Nernst. Además afecta significativamente a las propiedades físicas de los electrolitos, como la viscosidad o la conductividad, que a su vez pueden modificar el comportamiento electroquímico de un par redox.

Al igual que la concentración de cloruro en el medio, la temperatura afecta a los equilibrios de complejación del cobre, favoreciendo la estabilidad de ciertas especies frente a otras. Según datos de bibliografía, la complejación del ión cúprico con cloruros es pobre a temperatura ambiente; siendo el Cu^{2+} (solvatado), CuCl^+ y CuCl_2 las especies dominantes. A concentraciones mayores de cloruros, comienzan a aparecer concentraciones importantes de otras especies como CuCl_3^- o CuCl_4^{2-} [25].

Al aumentar la temperatura, la constante dieléctrica del agua disminuye debido a la rápida rotación de las moléculas favoreciendo la formación de complejos cúpricos con un mayor número de ligandos (cloruros) y carga más negativa [26]. El tamaño y carga de estas especies determinan su movilidad e influyen en los mecanismos de transporte de materia (difusión y migración), por tanto, es de esperar que el comportamiento electroquímico de un mismo electrolito se vea alterado debido a la formación de distintos equilibrios de complejación en función de la temperatura de operación.

En un electrolito de composición CuCl_2 1M/ CaCl_2 3.5M (relación Cu:Cl=1:9) el grado de reversibilidad aumenta con la temperatura, en un rango de 30 a 60°C, disminuyendo la separación entre potenciales de pico (ΔE) en apenas 50 mV a una velocidad de barrido de 10 mV/s, tal como muestra la Figura 4.10. A pesar de que la diferencia no es muy grande, las curvas indican una leve mejora en la cinética de los procesos al aumentar la temperatura.

La disminución de ΔE se debe principalmente al desplazamiento del pico catódico, por tanto, el aumento de la temperatura de operación parece tener un efecto similar en la cinética y la reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) al observado en el apartado 4.2.1, donde se estudió la influencia del aumento de la concentración de cloruros en el medio. El aumento de temperatura parece favorecer la formación de complejos de cobre (cúpricos y cuprosos) más estables durante la etapa de reducción, cuyas propiedades (tamaño, movilidad y carga) proporcionan cinéticas más rápidas y un mayor grado de reversibilidad electroquímica, gracias a la mejora en los mecanismos de transporte de materia principalmente.

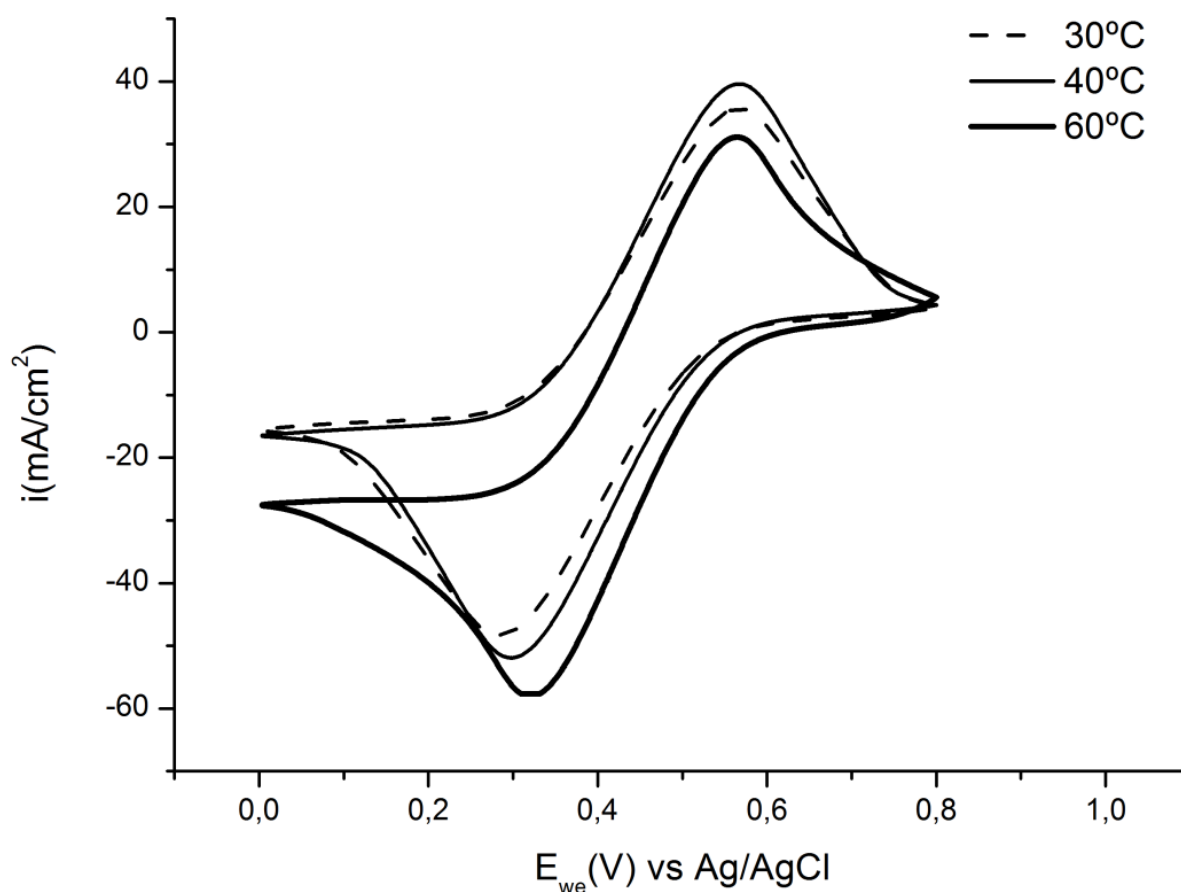


Figura 4.10. Voltametrías cíclicas del electrolito CuCl_2 1M/ CaCl_2 3.5M a distintas temperaturas; relación $\text{Cu:Cl} = 1:9$; velocidad de barrido 10 mV/s.

Al aumentar la concentración de cobre en la disolución hasta 2M, los efectos de la temperatura se hacen más pronunciados y se observa una mayor mejora en el grado de reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) con respecto a los electrolitos de concentración 1M, especialmente cuando se utilizan sales cloradas como electrolito soporte. Sin embargo, cuando se utilizan otras fuentes de cloruro como el HCl en lugar de sales cloradas como electrolito soporte, la influencia de la temperatura en el comportamiento electroquímico de los electrolitos es mucho menor.

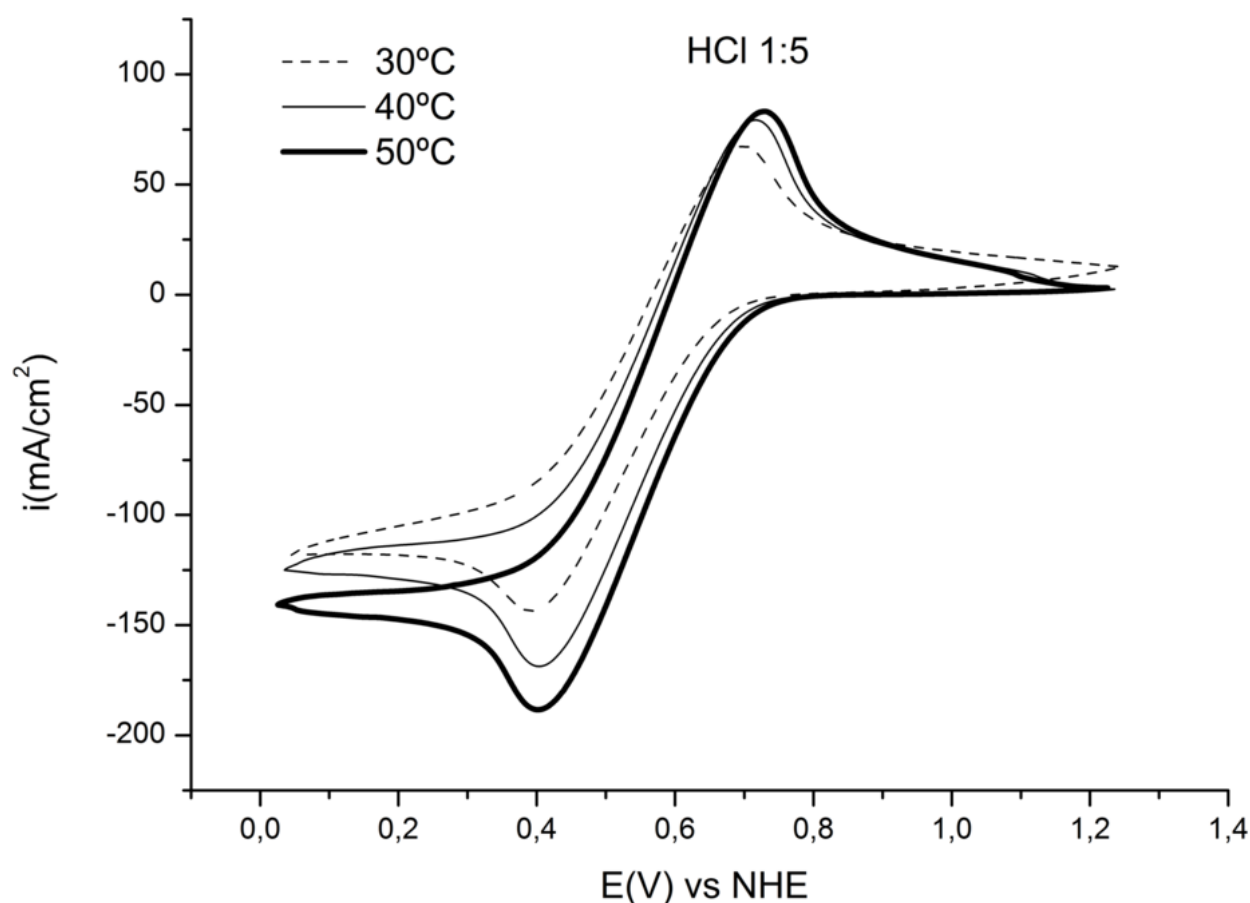


Figura 4.11. Voltametrías cíclicas de electrolitos 2M CuCl₂ / 6M HCl a 10 mV/s en un rango de temperatura entre 30 y 50°C; La relación Cu:Cl se fijó en 1:5. El potencial del electrodo de referencia se corrigió con la temperatura y se ha referido al potencial normal del electrodo de hidrógeno para facilitar la comparación.

En la Figura 4.11 se observa cómo en el caso del HCl, las intensidades de pico aumentan debido probablemente a la mejora en la conductividad de la disolución y en los fenómenos de transporte a mayores temperaturas. Sin embargo, la posición y forma de los picos no varían indicando que el grado de reversibilidad electroquímica es similar.

Por el contrario, en la Figura 4.12 se puede observar como en electrolitos soporte de CaCl_2 , ΔE disminuye hasta casi 100 mV en un rango de 30 a 50°C, de nuevo debido principalmente al desplazamiento del pico de reducción.

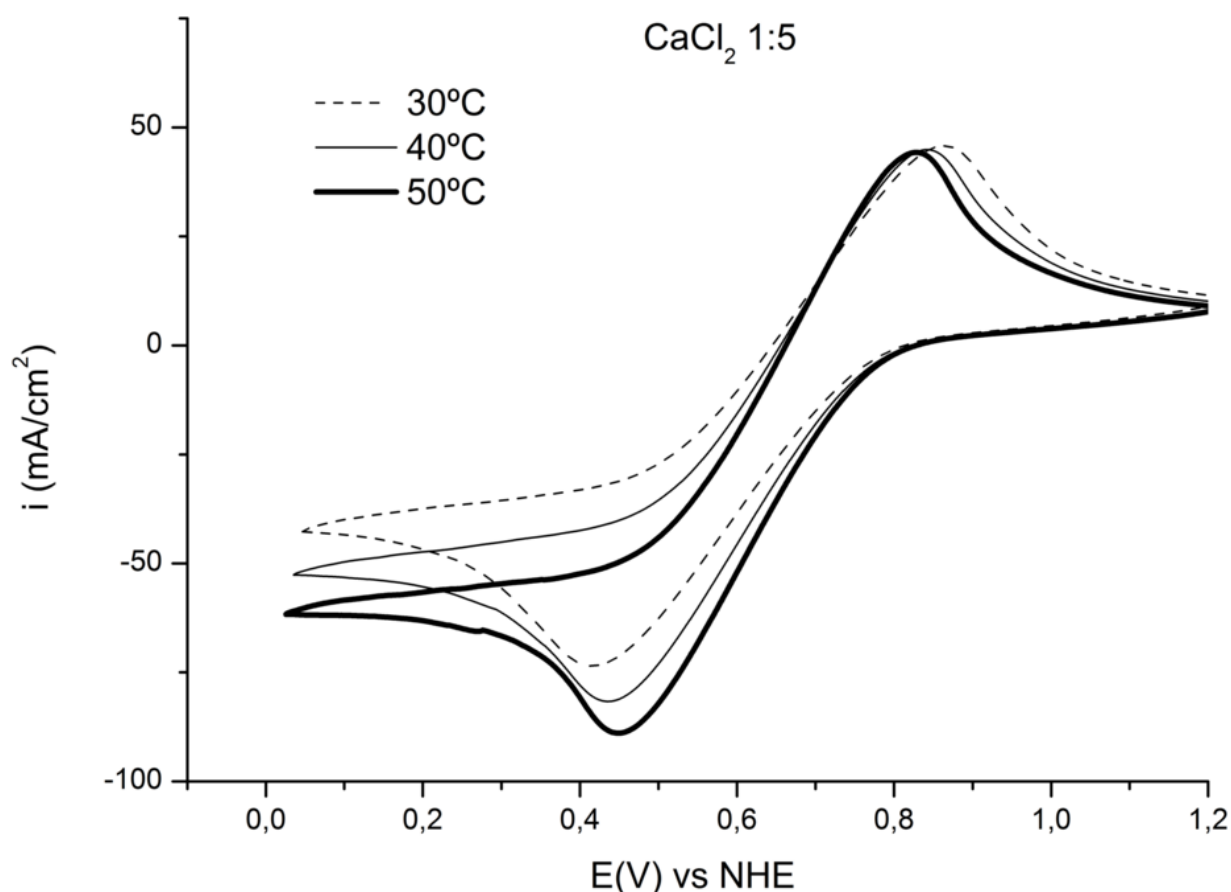


Figura 4.12. Voltametrías cíclicas de electrolitos 2M CuCl_2 / 3M CaCl_2 a 10 mV/s en un rango de temperatura entre 30 y 50°C; La relación Cu:Cl se fijó en 1:5. El potencial del electrodo de referencia se corrigió con la temperatura y se ha referido al potencial normal del electrodo de hidrógeno para facilitar la comparación.

Del mismo modo que sucedía al aumentar la concentración de cloruros en el medio (apartado 4.2.1), el notable desplazamiento del pico catódico a medida que se aumenta la temperatura indica la presencia de nuevos equilibrios de formación de especies de cobre, cúpricas y cuprosas, más estables y cuyas propiedades favorecen la cinética de los procesos redox del par Cu(II)/Cu(I) .

El aumento en la temperatura de operación es favorable para la cinética de los procesos electroquímicos del par Cu(II)/Cu(I) , debido en parte a la disminución de la viscosidad y al aumento de la conductividad de los electrolitos, mejorando la movilidad de las especies de cobre, reduciendo las pérdidas óhmicas y favoreciendo los procesos de transporte de materia, lo cual es especialmente visible en electrolitos preparados con CaCl_2 , dada su mayor viscosidad y menor conductividad.

Una observación importante es que, dada la mejora en la cinética y la reversibilidad de los procesos redox del par Cu(II)/Cu(I) a medida que aumenta la temperatura, podría extenderse el límite de temperatura máxima de operación del actual sistema VRB por encima de los 40°C , si se utilizasen electrolitos de cobre en lugar de electrolitos de V(V)/V(IV) en una batería de flujo, reduciendo los requerimientos en cuanto a control de temperatura de estos sistemas.

4.2.3. Influencia del electrolito soporte.

Como se ha visto, la adición de iones cloruro en altas concentraciones afecta a los mecanismos de complejación de las especies de cobre en disolución. Sin embargo la función de estos iones no se limita solo a la estabilización de los complejos y al desplazamiento de su potencial redox. En general, la adición de un exceso de contraiones no electroactivos (cloruros) como electrolitos soporte proporciona un mejor funcionamiento en cualquier dispositivo electroquímico. El transporte de materia en las disoluciones se ve favorecido debido a una disminución en la resistencia del electrolito, o lo que es igual, a una mejora en la conductividad de las especies en disolución. Una mayor conductividad reduce la cantidad de energía disipada en la celda y permite grandes simplificaciones en los dispositivos. Sin embargo, el electrolito soporte puede también introducir efectos indeseados como reacciones parásitas debidas a impurezas o la adsorción de especies en la superficie del electrodo alterando la cinética de reacción [9].

La composición del electrolito soporte influye también en el control de las condiciones de reacción. En nuestro caso por ejemplo, las fuentes de cloruros utilizadas, ácidos o sales cloradas, y su concentración determinan la cantidad de cloruros libres en disolución, el pH y la fuerza iónica de las disoluciones. Por último, también es importante tener en cuenta los fenómenos de migración que se pueden producir cuando se utilizan altas concentraciones de iones en disolución, a que el efecto puede ser positivo o negativo para el proceso de interés en función de la carga y el tamaño de los contraiones.

En cuanto a las propiedades físicas, la composición de los electrolitos soporte afecta en gran medida a la densidad, pero sobre todo a la viscosidad y a la conductividad de las disoluciones. La densidad y la viscosidad influyen drásticamente en la fluidodinámica del sistema, importantísima en baterías de flujo, y determinan el coste del bombeo de electrolito desde los tanques al reactor electroquímico. La

conductividad de los electrolitos es importante a la hora considerar las pérdidas óhmicas dentro de una celda o stack, ya que determinarán en gran medida la eficiencia de voltaje (VE) del dispositivo.

Las fuentes de cloruro que se utilizaron para la preparación de los electrolitos soporte fueron HCl y CaCl_2 , para estudiar la influencia del ácido o la sal en el comportamiento de los electrolitos por separado. En primer lugar se realizaron voltametrías cíclicas en disoluciones de HCl y CaCl_2 sin añadir ninguna especie electroactiva (CuCl o CuCl_2), para comprobar que no existen reacciones parásitas en ninguno de estos dos medios dentro de la ventana de potencial en la que se va a trabajar. En la Figura 4.13 se observan las voltametrías cíclicas de disoluciones de CaCl_2 y HCl con una concentración total de cloruros de 6M.

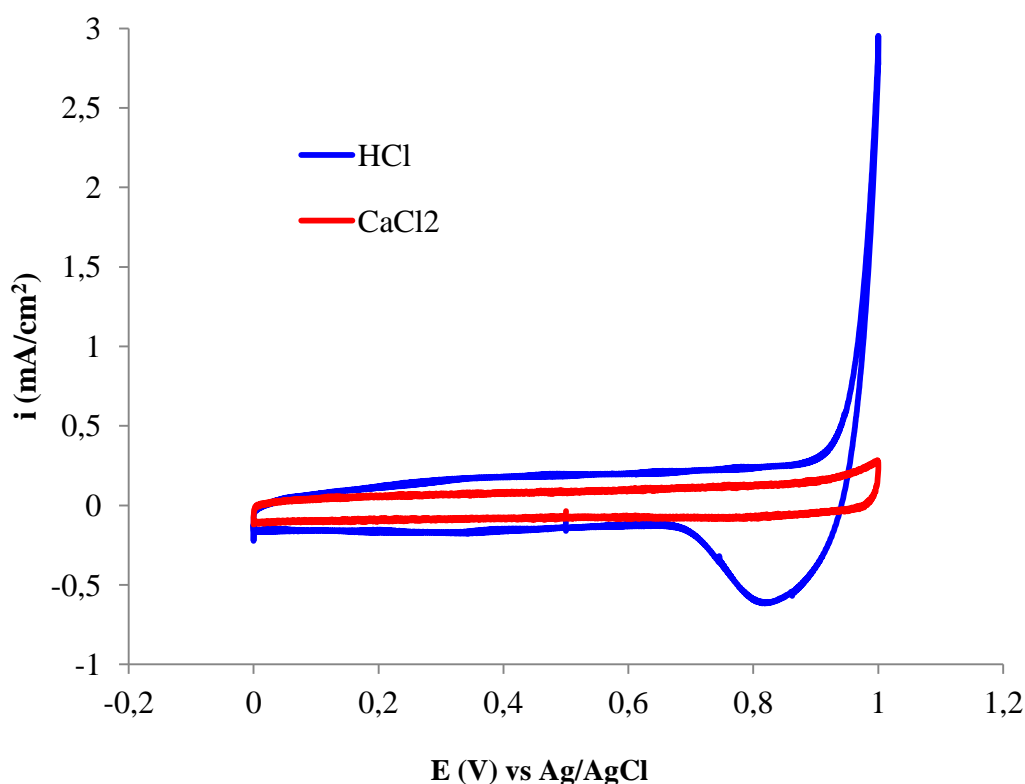


Figura 4.13. Voltametrías cíclicas de los electrolitos soporte CaCl_2 (3M) y HCl (6M) en la ventana de potencial de operación del par Cu(II)/Cu(I) (0-1V); velocidad de barrido= 10 mV/s; $T=40^\circ\text{C}$.

En ambos casos, la corriente registrada se debe a la capacitancia de la doble capa electroquímica y no a la presencia de procesos faradaicos entre 0 y 1V vs Ag/AgCl. Si es importante el hecho de que la ventana de potencial parece acortarse en medio HCl, mostrando la evolución de oxígeno a potenciales ligeramente más bajos que en el caso de la sal.

Una vez se comprobó que no existen reacciones secundarias o parásitas asociadas a ninguno de los dos electrolitos soporte, se prepararon muestras con una concentración constante de CuCl_2 y se varió la concentración de electrolito soporte, CaCl_2 o HCl, según se indica en la Tabla 4.8. En estos ensayos se aumentó la concentración de cobre total en las disoluciones hasta 2M, con respecto a los ensayos presentados en el apartado 4.2.1, donde la concentración de cobre era 1M. De esta forma también podemos evaluar el efecto de aumentar esta variable, la concentración de cobre, en la reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) .

Tabla 4.8. Composición de los electrolitos de cobre preparados para el estudio de la influencia del electrolito soporte.

Electrolito Soporte	Relación Cu:Cl	$[\text{CuCl}_2]/\text{M}$	$[\text{CaCl}_2]/\text{M}$	$[\text{HCl}]/\text{M}$
HCl	1:3	2	0	2
	1:5	2	0	6
	1:7	2	0	10
	1:8	2	0	12
CaCl_2	1:3	2	1	0
	1:4	2	2	0
	1:5	2	3	0
	1:6	2	4	0
	1:7	2	5	0

En las Figuras 4.14 y 4.15, se muestran los voltamogramas de las disoluciones de CuCl_2 (2M) en cada uno de los electrolitos soporte, HCl y CaCl_2 respectivamente, variando la concentración de cloruro en ratios Cu:Cl de 1:3, 1:5 y 1:7. Cada uno de los electrolitos soporte varía considerablemente la respuesta electroquímica del par redox Cu(II)/Cu(I) ya que las tendencias observadas en las respuestas voltamétricas son bastante diferentes cuando se comparan concentraciones de cloruro similares, provenientes del ácido o la sal. En cualquier caso, parece claro que una relación Cu:Cl de 1:3 no es suficiente para formar y estabilizar complejos de cobre ya que el proceso se desvía claramente de un comportamiento reversible, de acuerdo con los resultados comentados previamente en el apartado 4.2.1.

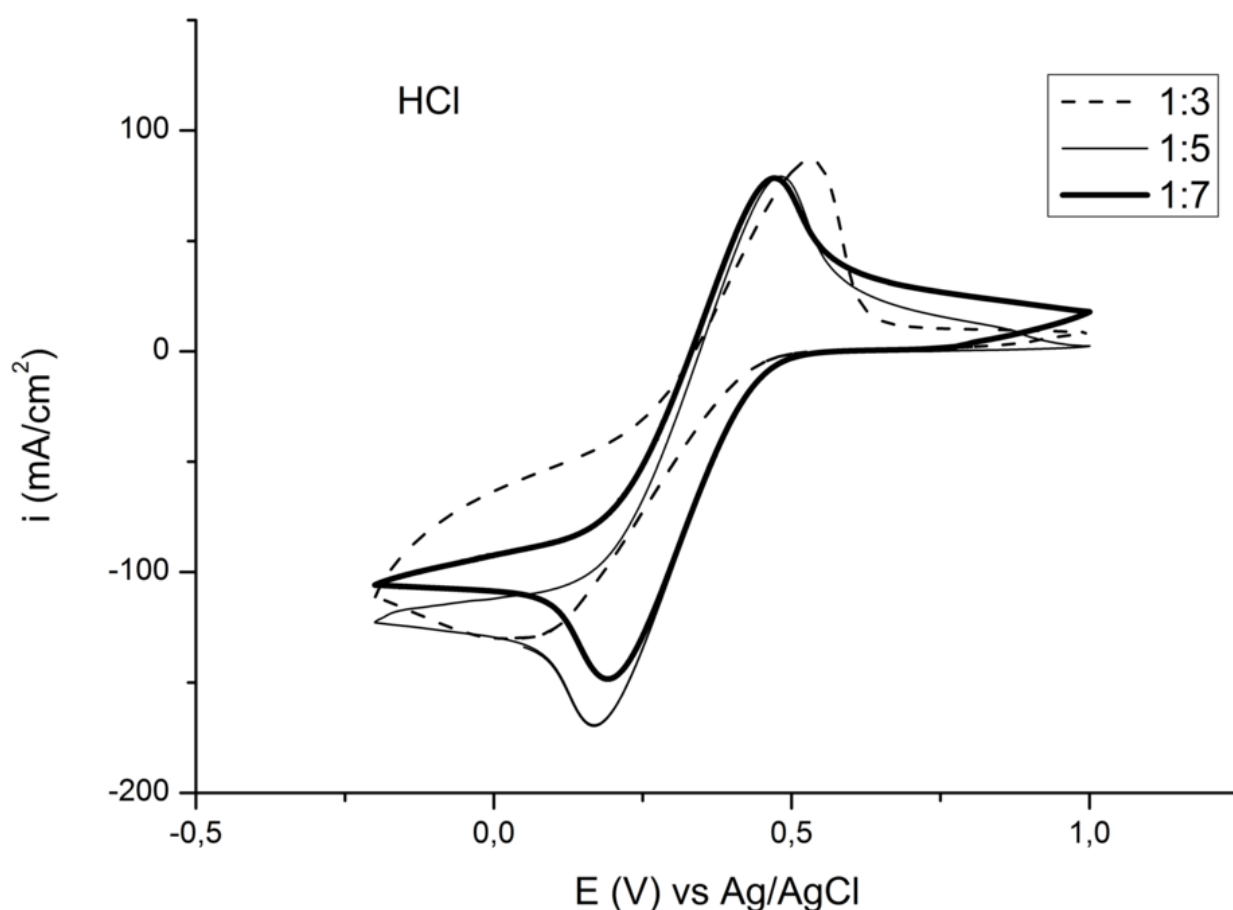


Figura 4.14. Voltametrías cíclicas de las disoluciones de CuCl_2 2M en HCl a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido=10 mV/s, $T=40^\circ\text{C}$.

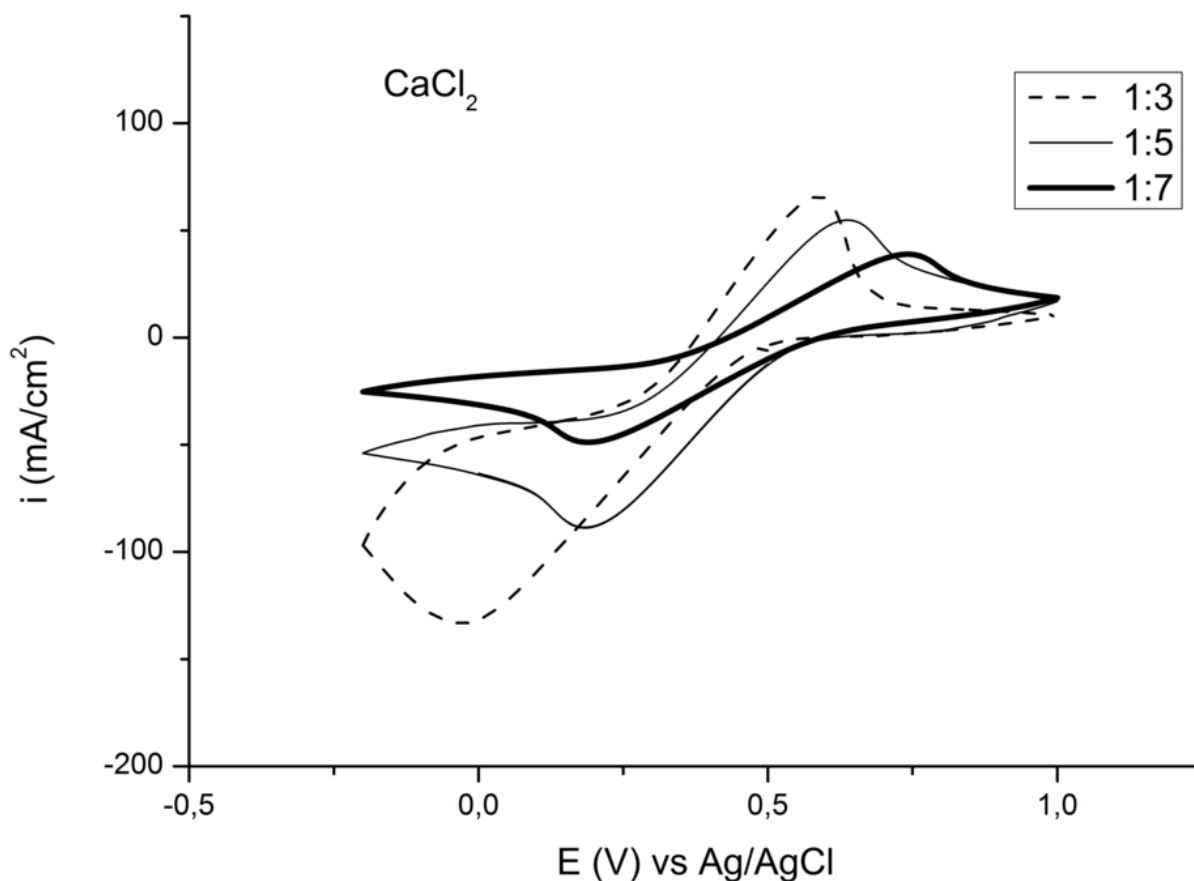


Figura 4.15. Voltametrías cíclicas de las disoluciones de CuCl_2 2M en CaCl_2 a distintas relaciones Cu:Cl; velocidad de barrido=10 mV/s, $T=40^\circ\text{C}$

Si se analizan en detalle las tendencias observadas en estas curvas se pueden extraer varias conclusiones; en primer lugar la reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) aumenta con la concentración de HCl en el electrolito soporte ya que los valores de ΔE y $E_p - E_{p/2}$ son menores al variar la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7, en un rango de velocidades de barrido de entre 10 y 100 mV/s, de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 4.9. Sin embargo, en el caso del CaCl_2 el grado de reversibilidad es considerablemente menor, observándose valores mínimos de ΔE y $E_p - E_{p/2}$ a una relación Cu:Cl de 1:5, lo que corresponde a una concentración de CaCl_2 de 3M. Si se reduce la concentración de sal en el electrolito soporte, el grado de reversibilidad del par empeora debido a la inestabilidad de las especies de cobre y, si se aumenta hasta 5M (relación 1:7), las complicaciones en los mecanismos de transporte afectan drásticamente a la cinética

del proceso global y por tanto, también a la reversibilidad. La pérdida de reversibilidad en estos electrolitos puede relacionarse con el acusado aumento de la viscosidad observado en las disoluciones, cuando la concentración de CaCl_2 aumenta de 3M a 5M (Figura 4.3).

Tabla 4.9. Separación entre potenciales de pico (ΔE) y separación de potenciales a la mitad de la altura de pico ($E_p - E_{p/2}$) en función de la velocidad de barrido de los electrolitos de CuCl_2 2M en distintos electrolitos soporte, HCl y CaCl_2 , variando la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7.

Electrolito soporte	Relación Cu:Cl	Velocidad de barrido (V/s)	ΔE (V)	$E_p - E_{p/2}$ (V)
HCl	1:5	0.01	0.30	0.142
		0.02	0.39	0.172
		0.05	0.57	0.224
		0.1	0.74	0.275
	1:7	0.01	0.27	0.132
		0.02	0.36	0.161
		0.05	0.51	0.205
		0.1	0.64	0.246
CaCl_2	1:5	0.01	0.44	0.191
		0.02	0.58	0.229
		0.05	0.79	0.293
		0.1	1.05	0.376
	1:7	0.01	0.57	0.222
		0.02	0.72	0.267
		0.05	1.02	0.364
		0.1	1.21	0.407

Si se comparan los valores de ΔE y $E_p - E_{p/2}$ obtenidos para los electrolitos de Cu-HCl y Cu-CaCl₂ a concentraciones de cobre de 2M con los que se muestran en la Tabla 4.2, a concentración 1M, se puede observar una disminución sensible del grado de reversibilidad asociado al aumento en la concentración de especies electroactivas, dentro del mismo rango de velocidades de barrido. Al aumentar la concentración de cobre, también aumenta la concentración del electrolito soporte, a fin de respetar la relación Cu:Cl mínima para la estabilización de especies, y la viscosidad de la disolución, por tanto, la pérdida de reversibilidad de nuevo se atribuye a complicaciones en el transporte de materia cuando la concentración de iones en la disolución aumenta.

En segundo lugar, tal como se observa en la Tabla 4.10. las corrientes de pico disminuyen en ambos casos, confirmando un mayor control difusional a medida que aumenta la concentración de electrolito soporte. Esto es especialmente notable de nuevo en los electrolitos basados en CaCl₂, donde al variar la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7 (3M y 5M en CaCl₂ respectivamente) el valor de la corriente de pico es la mitad.

Tabla 4.10. Densidades de pico catódicas (i_{pc}) observadas en la respuesta voltamétrica de los electrolitos de CuCl₂ 2M en distintos electrolitos soporte, HCl y CaCl₂, variando la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7; T= 40°C; velocidad de barrido= 10 mV/s.

Electrolito Soporte	Relación Cu:Cl	i_{pc} (mA/cm²)
HCl	1:5	167.5
	1:7	143.9
CaCl ₂	1:5	77.3
	1:7	39.9

Por tanto, una de las principales diferencias que puede atribuirse a estos electrolitos soporte es que, en medio HCl, el grado de reversibilidad mejora considerablemente

mientras que las corrientes de pico que pueden obtenerse sobre electrodos de grafito son mayores en este medio. Esto último se atribuye, además de a la mejora en los mecanismos de transporte de materia, a la mayor conductividad de las disoluciones de HCl en comparación con el CaCl_2 y a su menor viscosidad, tal como se ha discutido en los apartados 4.1.2 y 4.1.3.

Los coeficientes de difusión, calculados a partir de la pendiente de la representación lineal de las corrientes de pico anódicas frente a la velocidad de barrido (Ecuación 3.5), son hasta de un orden de magnitud mayores en las disoluciones de HCl y disminuyen a medida que se aumenta la concentración de electrolito soporte en ambos casos, tal como se puede observar en la Tabla 4.11:

Tabla 4.11. Coeficientes de difusión de electrolitos de cobre 2M en HCl y CaCl_2 a 40°C variando la cantidad de cloruro en el medio mediante la adición de HCl o CaCl_2 .

Relación Cu:Cl	$[\text{Cl}^-]_{\text{Total}} / \text{M}$	HCl	CaCl_2
1:5	10	4.12×10^{-6}	8.37×10^{-7}
1:7	14	3.20×10^{-6}	3.25×10^{-7}
1:8	16	2.80×10^{-6}	—

Sin embargo, el potencial redox de la reacción es menor cuando se utiliza HCl como electrolito soporte, especialmente a mayores concentraciones de cloruro, tal como indican los valores de la Tabla 4.12. Esto indica que la sal presenta mayor capacidad para desplazar el potencial redox del par Cu(II)/Cu(I) , lo cual es también muy interesante desde el punto de vista práctico para su aplicación como electrolito positivo en baterías de flujo.

Tabla 4.12. Potenciales formales (E_f) observados en la respuesta voltamétrica de los electrolitos de CuCl_2 2M en distintos electrolitos soporte, HCl y CaCl_2 , variando la relación Cu:Cl entre 1:5 y 1:7. ; $T=40^\circ\text{C}$.

Electrolito Soporte	Relación Cu:Cl	E_f (V) vs Ag/AgCl
HCl	1:5	0.324
	1:7	0.330
CaCl_2	1:5	0.410
	1:7	0.468

Considerando los resultados obtenidos, podemos decir que tanto el grado de reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) como el potencial redox observado dependen directamente de la concentración de cloruro en el medio, de la concentración de cobre en disolución y de la naturaleza del electrolito soporte, debido principalmente al efecto que tienen estas variables en la formación de especies estables de cobre, cuyo tamaño, carga y movilidad afectan a la cinética y por tanto, a la reversibilidad del par.

En definitiva, la utilización de distintas fuentes de cloruro como electrolito soporte, ácidos o sales cloradas, proporciona distintas ventajas e inconvenientes a la respuesta electroquímica de los electrolitos de cobre, por tanto, su combinación y optimización es interesante para el desarrollo y aplicación de electrolitos de cobre en baterías de flujo.

4.3. Optimización de la respuesta electroquímica y la composición de los electrolitos

Parece claro que la naturaleza de la fuente de cloruro utilizada para preparar los electrolitos soporte influye en gran medida en las propiedades físicas y electroquímicas de electrolitos basados en complejos cobre-cloruro. Mientras que el HCl aporta reversibilidad y conductividad al medio, el CaCl_2 es capaz de desplazar el potencial redox del par Cu(II)/Cu(I) en mayor medida. Además el pH es menos ácido y los electrolitos menos agresivos, especialmente cuando se trabaja a temperaturas por encima de la ambiente.

Una mayor concentración de cobre en los electrolitos permite incrementar la densidad de energía del sistema, sin embargo, hay que considerar que las complicaciones asociadas al transporte de materia y a la disminución de la conductividad en los electrolitos se hacen más notables al aumentar la concentración de iones en disolución. En el siguiente apartado se estudiará el comportamiento electroquímico del par Cu(II)/Cu(I) utilizando mezclas de los electrolitos soporte, HCl y CaCl_2 , con el fin de optimizar la respuesta electroquímica de los electrolitos utilizando concentraciones de cobre de 2M y 3M, con el objetivo de aumentar al máximo la densidad de energía que podrían proporcionar.

Para estudiar la optimización de la composición de los electrolitos de cobre se prepararon distintas muestras, de acuerdo con la Tabla 4.13. En el experimento A, se fijó la concentración de HCl de modo que la relación Cu:Cl fuese de 1:5 (mínima para la estabilización de las especies) y a partir de ahí la concentración de cloruro se aumentó mediante la adición de CaCl_2 . De este modo se puede observar en qué medida varía la reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) en la mezcla con respecto a la que presentan las disoluciones preparadas únicamente con ácido o con sal.

Tabla 4.13. Composición de los electrolitos de CuCl_2 2M preparados para el estudio de la optimización del electrolito soporte. En el experimento A se mantuvo fija la concentración de HCl y se varió el contenido en CaCl_2 ; en el experimento B se fijó la relación Cu:Cl y se variaron las cantidades de ácido y de sal.

Experimento	$[\text{Cl}^-] / \text{M}$	Relación Cu:Cl	$[\text{CuCl}_2] / \text{M}$	$[\text{CaCl}_2] / \text{M}$	$[\text{HCl}] / \text{M}$
A	10	1:5	2	0	6
	12	1:6	2	1	6
	14	1:7	2	2	6
	18	1:9	2	4	6
B	14	1:7	2	5	0
	14	1:7	2	4	2
	14	1:7	2	3	4
	14	1:7	2	2	6
	14	1:7	2	0	10

En la Tabla 4.14, se muestran las separaciones entre potenciales de pico (ΔE) observadas en las voltametrías cíclicas de los distintos electrolitos preparados en el experimento A frente a la concentración total de cloruro en el medio, manteniendo una concentración de cobre constante e igual a 2M. Se observa una tendencia similar en las separaciones entre potenciales de pico (ΔE) de las mezclas y en las disoluciones preparadas sólo con sal, cuyos valores se muestran en la Tabla 4.9 del apartado anterior. La reversibilidad alcanza un óptimo y después empeora al superar cierto límite de concentración total de cloruros. Sin embargo, el valor de ΔE en las mezclas se reduce considerablemente con respecto a las disoluciones de CaCl_2 únicamente.

Tabla 4.14. Separación entre potenciales de pico (ΔE) y potencial formal (E_f) obtenidos mediante voltametría cíclica los electrolitos de CuCl_2 2M utilizando mezclas de HCl y CaCl_2 en la preparación de los electrolitos soporte del experimento A; velocidad de barrido=10 mV/s; $T=40^\circ\text{C}$.

[Cl ⁻] /M	Relación Cu:Cl	ΔE (V)	E_f (V)
10	1:5	0.311	0.324
12	1:6	0.260	0.352
14	1:7	0.362	0.352
18	1:9	0.501	0.394

La mezcla de electrolitos soporte permite aumentar la concentración de cloruros total presente en el medio con respecto a las concentraciones que podrían utilizarse sólo con ácido o con sal cuando se trabaja con concentraciones de cobre de 2M, mostrando un grado de reversibilidad mayor a una relación Cu:Cl de 1:6. Además, al aumentar la cantidad de cloruros en el medio el potencial redox del par Cu(II)/Cu(I) en las mezclas se desplaza hacia valores más positivos, de acuerdo a los resultados obtenidos en el apartado 4.2.1. Por tanto, parece que la mezcla de HCl y CaCl_2 en el electrolito soporte resulta ser beneficiosa para la actividad electroquímica de los complejos de cobre, ya que el potencial redox aumenta con respecto al ácido y mejora la reversibilidad de la sal.

Para encontrar el punto óptimo de concentración de cada uno de los dos electrolitos soporte se prepararon las mezclas indicadas en el Experimento B (Tabla 4.13). La relación Cu:Cl se mantuvo fija en 1:7, lo que equivale a la adición de una concentración de cloruro de 10M en total, entre el ácido y la sal, variando sus concentraciones respectivas. Los parámetros de pico mostrados en la Tabla 4.15, ΔE y $E_p - E_{p/2}$, evolucionan según lo esperado, mejorando la reversibilidad según se reduce la concentración de sal y se aumenta la concentración de ácido.

La intensidad de pico catódica es directamente proporcional a la concentración de ácido e inversamente proporcional a la concentración de sal, debido a los ya mencionados efectos de la viscosidad de las distintas disoluciones en los mecanismos de transporte de materia.

Tabla 4.15. Separación entre potenciales de pico (ΔE), separación de potenciales a la mitad de la altura de pico ($E_p - E_{p/2}$), densidad de corriente catódica (i_{pc}) y potencial formal (E_f) observados en la respuesta voltamétrica de los electrolitos de CuCl_2 2M preparados en el experimento B; velocidad de barrido=10 mV/s; $T=40^\circ\text{C}$.

[HCl]/M	[CaCl ₂]/M	ΔE (V)	$E_p - E_{p/2}$ (V)	i_{pc} (mA/cm ²)	E_f (V) vs Ag/AgCl
0	5	0.537	0.211	40.82	0.327
2	4	0.520	0.208	54.48	0.330
4	3	0.430	0.190	81.10	0.324
6	2	0.362	0.161	109.06	0.289
10	0	0.274	0.136	143.95	0.279

Sin embargo, las disoluciones más concentradas en ácido presentan un potencial (E_f) menor. Además, las condiciones del medio son altamente corrosivas en estas condiciones, especialmente a temperaturas de 50 y 60°C, por lo que debe cuestionarse su empleo como electrolito para baterías de flujo. Es importante tener en cuenta que los electrolitos deben ser almacenados en tanques y transportados mediante tuberías y bombas hacia el reactor, por tanto podrían ocasionar graves daños en el dispositivo reduciendo su vida útil e incrementando considerablemente el coste de los materiales para su fabricación.

Por el contrario, es necesario mantener cierto pH ácido en las disoluciones para evitar la precipitación de CuCl , observada en algunas de las muestras de CaCl_2 . Por tanto, se ha considerado óptima una concentración máxima de 4M de HCl en los electrolitos soporte. Esto supone añadir alrededor de un 30% de la concentración de cloruro total mediante ácido.

Las disoluciones que contienen 5, 4 y 3M en CaCl_2 presentan un potencial bastante similar entre sí mientras que la reversibilidad y las corrientes de pico aumentan considerablemente en ésta última. El pH no es tan agresivo como en las disoluciones más concentradas en ácido, por lo que su empleo como electrolito parece adecuado, incluso a temperaturas elevadas.

Sin embargo, no es aconsejable trabajar con concentraciones de CaCl_2 superiores a 4M, dada la elevada viscosidad de las disoluciones cuando se trabaja a concentraciones próximas a su límite de solubilidad (5M). Por consiguiente, podemos decir que la concentración óptima de cloruros que debe añadirse mediante CaCl_2 se encuentra en torno al 50%. El 20% restante son cloruros provenientes de la sal de cobre a partir de la cual se preparan los electrolitos (CuCl o CuCl_2).

Como se ha comentado al inicio de este apartado, es necesario aumentar la concentración de cobre en los electrolitos para incrementar la densidad de energía del sistema. Por tanto, se estudió la respuesta voltamétrica de un electrolito con una concentración de cobre de 3M, cuya composición se fijó de acuerdo a los resultados obtenidos en la optimización de los electrolitos soporte y respetando la relación Cu:Cl mínima de 1:5 necesaria para la estabilización de los complejos. Por tanto, la composición seleccionada para la preparación del electrolito fue: 3M CuCl , 4M HCl y 4M CaCl_2 . Se utilizó CuCl en lugar de CuCl_2 dados los problemas de precipitación que presenta esta última sal a temperatura ambiente, descritos en el apartado 4.1.1.

Para minimizar el efecto de las pérdidas óhmicas asociadas a la utilización de barras de grafito como electrodo de trabajo y a las elevadas concentraciones de los electrolitos, se realizaron voltametrías cíclicas sobre carbón vítreo GC utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE), compensando las pérdidas óhmicas de acuerdo al procedimiento descrito por Lloyd et al en [27]. Como pseudoreferencia se utilizó un hilo de cobre, cuyo potencial corresponde al del equilibrio entre especies del par $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$. Para facilitar la interpretación de los resultados, el electrodo de trabajo se

giró únicamente entre medida y medida, con el objetivo de reemplazar la disolución de la superficie del electrodo.

Los resultados presentados en la Figura 4.16, indican que los procesos redox del par Cu(II)/Cu(I) muestran una cinética rápida sobre materiales gráficos y que no existen otras reacciones secundarias aparentes que compliquen dichos mecanismos. El valor de ΔE en un rango de velocidades de barrido de entre 20 y 200 mV/s es inferior a 100 mV, confirmando la cuasirreversibilidad del proceso incluso a concentraciones de 3M en cobre.

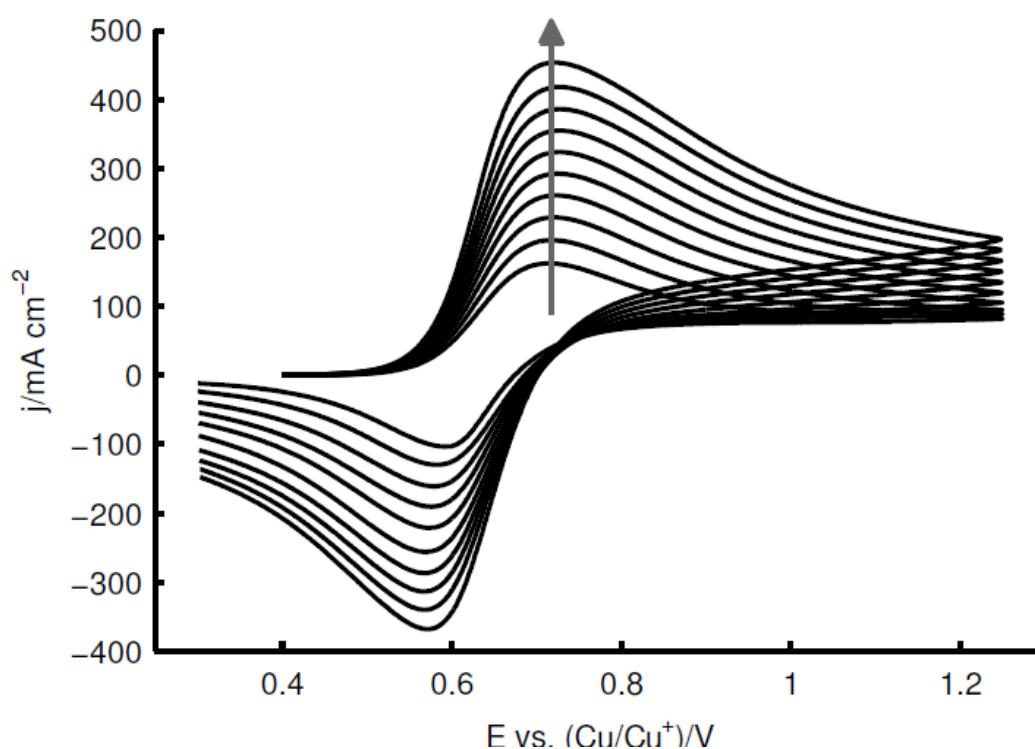


Figura 4.16. Voltametrías cíclicas del par Cu(I)/Cu(II) en un electrolito de composición 3M CuCl, 4M HCl, 4M CaCl₂. La velocidad de barrido se varió entre 0.2 and 0.02 V/s, las flechas indican velocidades de barrido crecientes. T=60°C.

El coeficiente de difusión para el Cu(I), calculado a partir de la pendiente de la representación de las corrientes de pico anódicas frente a la velocidad de barrido,

resultó ser de $1.47 \pm 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor se sitúa entremedias de los valores observados en electrolitos de cobre 2M mostrados en la Tabla 4.9, donde se utilizaron únicamente HCl o CaCl_2 como electrolitos soporte, confirmando las ventajas de utilizar mezclas a fin de controlar la viscosidad y la conductividad de las disoluciones cuando se emplean concentraciones de cobre elevadas (3M).

En definitiva, para conseguir un comportamiento equilibrado entre los valores de ΔE , intensidad de pico, potencial redox y otras propiedades físicas y químicas de los electrolitos basados en complejos de cobre, como la conductividad, la viscosidad y el pH cuando se aumenta la concentración de especies en disolución, es necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- La relación Cu:Cl debe ser de 1:5 como mínimo para la estabilización de las especies complejas de cobre.
- La concentración de ácido debe controlarse debido a los efectos de la corrosión que produce pero debe mantenerse un pH lo suficientemente ácido para evitar la precipitación de especies (CuCl), controlar la viscosidad y asegurar buena conductividad del medio. La concentración óptima de HCl se sitúa en torno a la cual el 30% de la concentración total de cloruro en la disolución provenga del ácido.
- La concentración de CaCl_2 debe limitarse, ya que su elevada viscosidad puede afectar al transporte de materia y por tanto a la reversibilidad del par Cu(II)/Cu(I) . Sin embargo, su empleo permite aumentar considerablemente la concentración de cloruros en el medio y desplazar el potencial hacia valores más positivos, manteniendo pHs menos ácidos. Su concentración óptima sería la correspondiente a añadir alrededor del 50% de la concentración total de cloruro en la disolución a partir de CaCl_2 .

REFERENCIAS

- [1] M. Skyllas-Kazacos, Vanadium/Polyhalide Redox Flow Battery, US Patent 7,320,844 B2 (January 2008).
- [2] M. skyllas-Kazacos, Vanadium Halide Redox Flow Battery, US Patent 7,976,974 B2 (July 2011).
- [3] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources 189 (2009) 1212-1219.
- [4] T. Satoh, K. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 34 (9) (1961) 1260-1264.
- [5] S. Kim, E. Thomsen, G. Xia, Z. Nie, J. Bao, K. Recknagle, W. Wang, V. Viswanathan, Q. Luo, X. Wei, A. Crawford, G. Coffey, G. Maupin, V. Sprenkle, J. Power Sources 237 (2013) 300-309.
- [6] D.T. Napp, S. Bruckenstein, Anal. Chem. 40 (1968) 1036-1044.
- [7] S. Bruckenstein, D.T. Napp, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 6303-6309.
- [8] P. Cofré, A. Bustos, J. Electroanal. Chem. 154 (1983) 155-169.
- [9] E. N. Kaufmann, Characterization of Materials, Vol. 1, John Willey & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [10] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Second Edition, John Willey & Sons Inc., United States of America, 2001.
- [11] E. Norkus, J. App. Electrochem. 30 (2000) 1163-1168.
- [12] S. Zhong, M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources 30 (1992) 1-9.
- [13] C. Tang, D. Zhou, Electrochim. Acta 65 (2012) 179-184.
- [14] W. Wang, L. Li, Z. Nie, B. Chen, Q. Luo, Y. Shao, X. Wei, F. Chen, G. Xia, Z. Yang, J. Power Sources 216 (2012) 99-103.
- [15] M. Wang, Y. Zhang, M. Muhammed, Hydrometallurgy 45 (1997) 53-72.

- [16] P. Duby, Software HSC Chemistry, National Bureau of Standards, USA (1977) 30-31.
- [17] W. Liu, D. C. McPhail, Chem. Geology 221 (2005) 21-39.
- [18] O. Herreros, R. Quiroz, A. Restovic, J. Viñals, Hydrometallurgy 77 (2005) 183-190.
- [19] C. Nila, I. Gonzalez, Hydrometallurgy 42 (1996) 63-82.
- [20] T. G. Sukhova, O. N. Temkin, R. M. Flid, T. K. Kalija, Zh. Neorg. Khim. 13 (1968) 2073-2079.
- [21] T. G. Sukhova, N. Ya, O. N. Temkin, R. M. Flid, Rus. J. Inorg. Chem. 14 (1969) 362-364.
- [22] S. N. Andreev, O. V. Sapozhnikova, Zh. Neorg. Khim. 13 (1968) 1548-1554.
- [23] Z. Libus, Inorg. Chem. 12 (1973) 2972-2977.
- [24] M. Iuliano, R. Porto, E. Vasca, Ann. Chim. Roma 79 (1989) 439-454.
- [25] G. R. Kolonin, T.P. Aksenova, Geochem. Int. 7 (1970) 973-978.
- [26] M.D. Collings, D. M. Sherman, K.V. Ragnarsdottir, Chem. Geology 167 (2000) 65-73.
- [27] D. Lloyd, 'Redox Reactions in Deep Eutectic Solvents', Aalto University Publications, ISBN 978-952-60-5403-2, Helsinki, 2013A.

5. Evaluation and performance of the aqueous Cu/V RFB

As mentioned in Chapter 4, a feasible strategy facing the reduction of investment in the all-vanadium systems, VRB and VBr, is the partial substitution of the positive half-cell electrolytes of by alternative redox couples. In order to take profit of the high specific energy of the V(III)/V(II) couple in chloride media [1]-[3], recent investigations address the substitution of the positive V(V)/V(IV) redox couple by Fe(III)/Fe(II), using HCl as supporting electrolyte [4]-[9].

This system, the GEN1 IVB, provided a standard voltage of 1.02 V, which is 200 mV lower with respect to the VRB system. However, the lower potential of the Fe(III)/Fe(II) at the positive electrode reduces the corrosive strength while gas evolution is prevented within the system, allowing inexpensive membranes to be employed and reducing cost significantly. Since the highly oxidative V(V) ions are eliminated, it is possible to substitute the Nafion membranes, which are chemically resistant to this species, by microporous separators typically used in lead-acid batteries (i.e. Daramic).

However, a rapid fading in the cell capacity was observed in the GEN1 IVB due to the crossover of the Fe/V ions through the different separators, compromising the coulombic efficiency throughout the cycling [4]. To overcome this problem, a new system (GEN2 IVB) with mixed Fe/V ions in the positive half-cell using mixed H₂SO₄/HCl supporting electrolytes was proposed. Since only a partial substitution of vanadium ions by iron ions in the positive half-cell was possible, the concentration of active materials was limited up to 1.5M in each one of the half cells, providing energy density values up to 20 Wh/L [6],[9].

The GEN2 IVB, which increased the values of energy density of the GEN1 IVB by 25%, displayed energy efficiencies of 80% using Nafion membranes without any catalyst loading at room temperature. Nevertheless, when microporous separators were

used, the energy efficiency dropped down to 65%, providing an energy density of 12 Wh/L [8]. Therefore, high-cost perfluorinated polymer based membranes were still necessary due to the presence of highly oxidative V(V) ions, in order to reduce the crossover and increase the efficiencies.

In Chapter 4, the evaluation of the electrochemical performance and the physical properties of copper-chloride based solutions were discussed regarding their application as alternative electrolytes in RFBs. In that studies, the Cu(II)/Cu(I) redox couple showed excellent kinetics on graphite electrodes while the values of peak potential separations were comparable to those displayed by vanadium and iron redox couples, showing a quasirreversible behavior at 1-3 M concentration of copper. In addition, a noticeable displacement of the formal potential of the Cu(I)/Cu(II) redox couple towards much more positive values was observed in highly concentrated chloride media, approaching the experimental potential displayed by the Fe(III)/ Fe(II) redox couple employed in the GEN1 IVB1 [4].

Therefore, the expected performance of the Cu/V RFB is supposed to be similar to the one displayed by the GEN1 IVB system proposed by Wang et al. As the redox potential of copper is slightly lower than the potential of iron, the cell potential expected for the Cu/V RFB is also lower. The simplification of the process and the use of higher concentrations of active materials (at least 2M) are then required to make the Cu/V system competitive compared to the IVB in terms of energy density and cost. In principle, the operational temperature range could be extended above 50°C by using copper electrolytes, reducing the requirements of the temperature control systems used in the IVB. But the main cost reduction may come from the employment of membranes or separators cheaper than Nafion.

In this chapter, the combination of the negative V(III)/V(II) redox couple with highly concentrated copper solutions in HCl media is proposed and evaluated. In order to confirm the application of copper electrolytes in soluble RFBs, the performance of the

Cu/V RFB has been explored using polymeric separators (Daramic) and other ionic exchange membranes typically used in RFB technologies, such as Nafion 117, Selemion AMV and Fumasep FAB. The efficiencies displayed by the Cu/V RFB were evaluated throughout 20 charge and discharge cycles in order to confirm the stability of the electrolytes and the different separators.

Although they are of preliminary nature, the following results provide valuable information about the performance of these alternative copper electrolytes during the operation of a real flow cell, allowing their comparison with other electrolytes typically used in RFBs, such as vanadium or iron. Further development of the Cu/V RFB, the improvement in the cell design and the optimization of materials and operational parameters, such as the temperature or the flow rates, may increase the efficiencies observed in this first approach.

5.1. Electrolytes

The aqueous Cu/V RFB proposed in this work, as well as the GEN1 IVB, uses HCl as supporting electrolyte, in order to increase the solubility of vanadium, which can be as high as 4 M in highly concentrated chloride media. Recent investigations by the same group at PNNL [11], address the employment of mixed H₂SO₄/HCl supporting electrolytes also in the all-vanadium system, regarding increasing the concentration of vanadium in solution.

In addition, it was found that HCl has a catalytic effect in the vanadium redox processes. Meanwhile, the high viscosity of sulfuric acid is reduced, favoring the diffusion of ions and the overall electrochemical performance of the system. As a result, the electrolytes are stable at 70% higher active vanadium concentration and have an 80% wider operational temperature range compared with the traditional vanadium system.

In copper-chloride systems, the chloride concentration also plays a key role in the stabilization of Cu(I) in aqueous media and HCl has been addressed as one of the most suitable supporting electrolytes considering the physical properties and the electrochemical performance observed in Cu-HCl electrolytes presented in section 4.1 and 4.2.3. In the Cu/V RFB, the concentration of HCl (6-7 M) employed is slightly higher compared to other electrolytes used in similar RFBs, as can be noted in Table 5.1. However the total proton concentration of the solutions is lower with respect to the VRB systems.

According to previous results, a Cu:Cl ratio between 1:5 and 1:7 is required to maintain the electrochemical performance and the stability of the electrolytes in solution at 2M concentration in copper. Despite of the results of the previous chapter indicate that the combination of HCl and chloride salts would be the best supporting electrolyte for the copper system, in this chapter it has been decided that the total

chloride concentration had to be reached by adding only HCl as supporting electrolyte. This decision was based in several reasons, which are discussed below.

Table 5.1. Composition of electrolytes and supporting electrolytes typically used in current RFB technologies and in the Cu/V RFB proposed in this work.

RFB System	Electroactive species concentration	Composition of the supporting electrolyte
Traditional VRB [10]	1.5M VOSO ₄ in both half cells	5 M H ₂ SO ₄
Advanced VRB [11]	2M VOSO ₄ in both half cells	5 M HCl/ 2M H ₂ SO ₄
Vanadium/Halide RFB Vanadium/Polyhalide RFB [2][3]	5 M VCl ₃ /VCl ₂ in the negative half-cell	HCl, HBr, mixtures of NaCl and HCl, KCl and HCl, HBr and NaBr, HBr and KBr
Fe/V (IVB-I, IVB-II) [4][5]	1.5 M VOSO ₄ 1.5 M FeCl ₂ in both half cells	3.6 M HCl
Cu/V (this work)	2M CuCl in the positive half cell/ 2M VCl ₃ in the negative half cell	6-7 M HCl

The addition of other sources of chloride such as NaCl or CaCl₂ is also possible, reducing the content in acid and therefore, the corrosion effects. In addition, more positive potentials of the Cu(II)/Cu(I) redox couple could be observed in that conditions (section 4.2.3). However, the solubility limits of the copper and vanadium species at room temperature could be affected if chloride salts are included in the composition of the supporting electrolyte, since the solubility and stability in solution

of the CaCl_2 based electrolytes, observed in section 4.1.1, was lower compared to the HCl based electrolytes.

In addition, the effect of using chloride salts in the complexation mechanisms of the vanadium species has not been investigated in this work and has not been previously reported elsewhere. If chloride salts were used only in the positive copper electrolytes, the different composition and viscosity of the solutions at both sides of the membrane could anticipate important crossover effects [12].

Therefore, CaCl_2 or mixed supporting electrolytes were not used in this study in order to maintain the stability in solution of the electrolytes throughout the experiments at room temperature and also to compare the performance of the copper electrolytes with others employed by other authors, such as vanadium or iron electrolytes, using the same supporting electrolyte, which is HCl.

Copper salts showed higher solubility limit in HCl, while the stabilization of the redox couples in solution was simpler up to 3M concentration in CuCl , than vanadium salts. Vanadium electrolytes, which showed further complications, such as precipitation or oxidation during their preparation, could be stabilized at a maximum concentration of 2M VCl_3 in 6-7 M HCl. Therefore, the concentration of electroactive species was limited up to 2M in both of the electrolytes, in order to reduce the concentration gradients across the separators.

The open redox potential (ORP) is representative of the state of charge (SOC) of the electrolytes, especially in the case of vanadium due to the multiple oxidation states of its ions. A study of the ORP values of the copper chloride electrolytes used in the Cu/V RFB experiments is showed in Figure 5.1. The evolution of the ORP has been analyzed when the state of charge (SOC) of 2M copper electrolytes in 6 M HCl is modified from 0 to 100% (varying the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ratio). The ORP of the copper solutions showed a difference of approximately 300 mV when the electrolyte is totally

charged or discharged, that is, when it contains mostly cupric or cuprous species respectively.

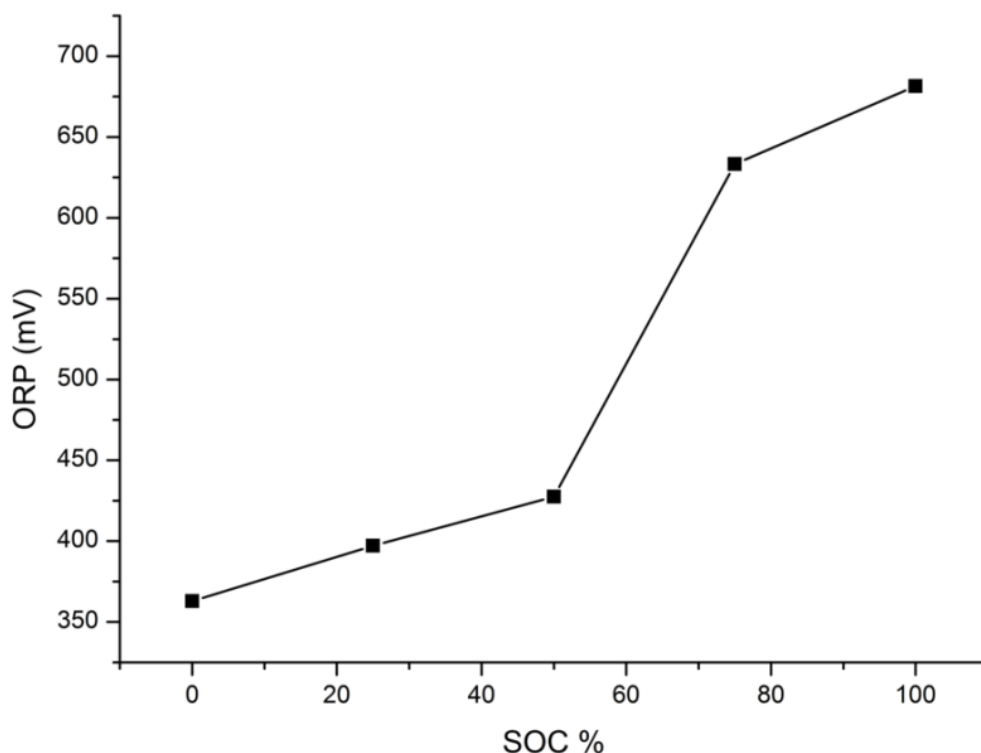


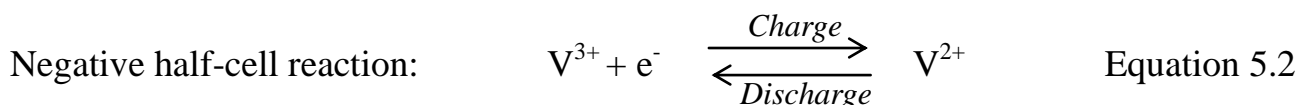
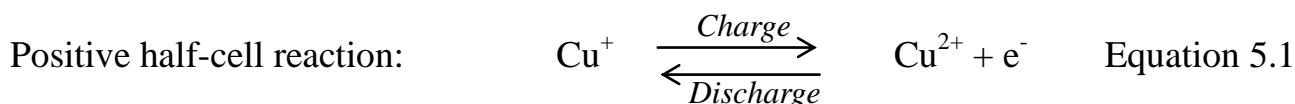
Figure 5.1. Open Redox Potential (ORP) of 2M copper electrolytes in 6 M HCl at different states of charge (SOC). The values were taken at room temperature.

In the case of vanadium electrolytes, the variation of ORP is much more pronounced, being around 200 mV in the fresh solutions, when most of the species are V^{3+} ions, and -500 mV (or even more negative) when the concentration of V^{2+} increases during the charge periods. In addition, extremely high values (positive) of the ORP in the electrolytes indicates the presence of the V(V)/V(IV) redox couple.

None of the electrolytes prepared, copper and vanadium, showed precipitation during their operation in the Cu/V RFB at room temperature.

5.2. Reactions and potential

In the Cu/V RFB system, the reactions occurring at each one of the electrodes are the following:



The potential difference between these two processes should be around 1.2 V according to the formal potential displayed by the Cu(II)/Cu(I) redox couple in 6M HCl media, which is around 0.3 V vs Ag/AgCl at 2M concentration in copper (Table 4.10) and the data concerning VCl₃/VCl₂/HCl electrolytes reported by Skyllas-Kazacos and co-workers in [3]. Since the all-vanadium system has been widely studied and characterized, literature values of potentials, diffusion coefficient and kinetics of vanadium redox couples were taken as reference.

Figure 5.2 shows a series of cyclic voltammograms reported by Skyllas-Kazacos in one of her patents of the Vanadium/Polyhalide RFB. Increasing the chloride ion concentration appears to shift the peak potentials, similarly to the behavior observed in copper-chloride electrolytes. The formal potential of the V(III)/V(II) redox couple is thus seen to be at around -0.95V (vs SCE) at 2M concentration in V(II) in 5-8.5 M HCl supporting electrolytes.

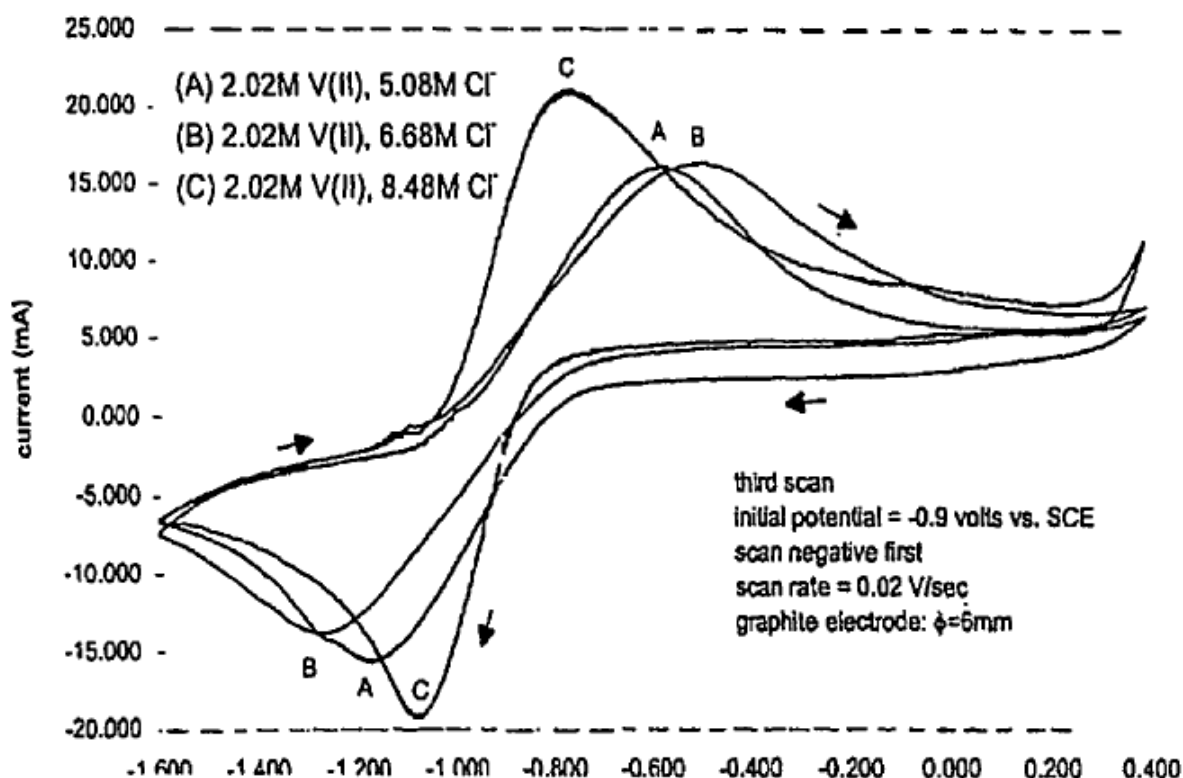


Figure 5.2. Cyclic Voltammeteries of VCl_2 solution in highly concentrated chloride media. The curves were obtained at a graphite electrode in solutions containing 2.02 M VCl_2 in various concentrations of total Cl^- ((A) 5.08 M Cl^- , (B) 6.68 Cl^- and (C) 8.48 M Cl^-). The X axis shows the electrode potential in volts versus the saturated calomel electrode (SCE)[3].

Since the formal potential of the Cu(II)/Cu(I) in similar conditions was found to be around 0.3 V (vs Ag/AgCl), the expected potential difference for the Cu/V system should be around 1.2V, as mentioned before. Note that this value of potential corresponds to a completely charged system, where all the species are Cu(II) in the positive half-cell and V(II) in the negative half-cell. The presence of Cu(I) and V(II) diminishes the potential within the system since the open redox potential (ORP) values of these species are notably lower than in the oxidized species. Therefore, the cell potential could vary in a range of hundreds of mV depending on the state of charge of the electrolytes, as will be discussed later.

In terms electrochemical reversibility, CuCl electrolytes displayed lower values of ΔE at GC electrodes than those observed for the 2M VCl_2 solutions, which are showed in Figure 5.2. In the cyclic voltammetries of the 3M CuCl electrolyte presented in Figure 4.16, ΔE values are close to 60 mV in a wide range of scan rates (20-200 mV), confirming appropriate reversibility of the Cu(II)/Cu(I) redox couple in the selected supporting electrolyte, which was a mixture of 4M HCl and 4M $CaCl_2$. In the Cu/V RFB the concentration of copper is reduced (2M) and the supporting electrolyte only contains HCl as mentioned in section 5.1. Therefore, the degree in reversibility is expected to improve with respect to the 3M CuCl solutions, according to the discussion of results presented in section 4.2.3.

Lastly, the curves presented by Skyllas-Kazacos clearly indicate the absence of any significant hydrogen evolution at negative potential limits. This indicates that, in principle, there will not be serious gassing problems at the negative electrode during the charging of a redox flow cell employing the V(III)/V(II) redox couple in an aqueous HCl supporting electrolyte. The positive half-cell reaction showed in Equation 5.1, is separated from the chlorine evolution reaction by around 0.8 V, according to the CV studies showed in section 4.3, so neither chlorine nor oxygen evolution are expected within this system.

5.3. Performance of the system using different separators

The electrolytes in the positive and negative half-cells of the Cu/V redox flow cell are separated by an ionically conducting separator to provide ionic communication between the electrolytes in the positive and negative half-cells. Meanwhile, the mixture of electrolytes is avoided within the cell stack.

The ionically conducting separator is typically an ion exchange membrane in most of the currently used RFB systems. As the counter ions in the supporting electrolytes are mainly protons and chloride ions in our case, the ion exchange membrane may be either a cation exchange membrane, which would allow the transfer of the charge carrying H^+ , or an anion exchange membrane which would allow the transfer of charge by chloride ions, as shown in Figure 5.3.

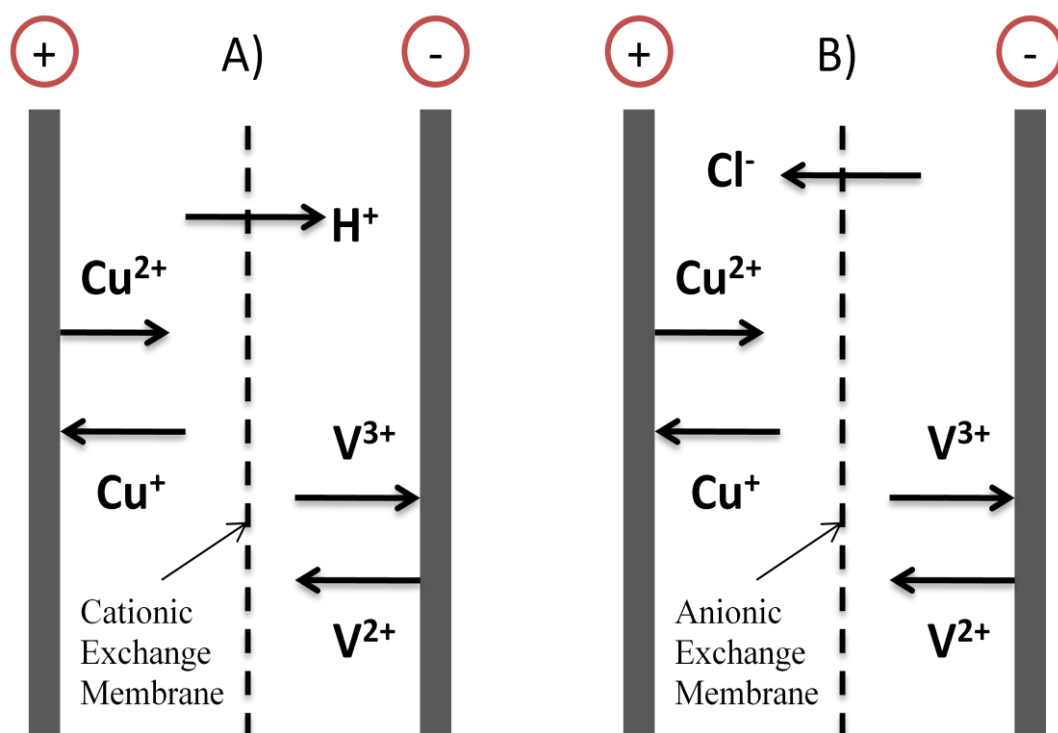


Figure 5.3. Scheme of the Cu/V single cell reactor during a charge step using different ionic exchange membranes A) Cationic exchange membranes and B) Anionic exchange membranes.

The ion exchange membrane may be any membrane having good chemical stability when in contact with the electrolyte containing acid and chloride ions, low electrical resistivity and low permeability for copper ions in the positive half-cell electrolyte and for vanadium ions in the negative half-cell electrolyte.

However, in the recent years, the application of nanoporous and microporous separators such as Daramic or Amersil is becoming important [9]-[11], due to the significantly lower cost of these materials related to ionic exchange membranes, as it was discussed in section 1.6.2. Despite of these kind of polymeric separators display lower selectivity and therefore, lower energy density and energy efficiency values in RFBs, the optimization of their properties may provide an improved performance, beating the cost per kW stored in RFBs based on Nafion materials.

In this work, the performance of the Cu/V RFB has been explored using cationic (Nafion 117) and anionic (AMV, FAB) membranes, comparing the efficiencies displayed throughout different cycling tests of the battery.

Polymeric separators, such as Daramic, have been also preliminary tested. Since an excessive crossover of species through this separator was observed no successful cycling experiments could be performed in those conditions. Hence, these data are excluded from the discussion of results of the present section. Nevertheless, further development of the Cu/V RFB may include the investigation and application of these materials, since they represent the most cost-competitive option within the wide variety of separators that can be considered for application in RFB technologies, as said before.

5.3.1. Nafion 117

The stability and efficiencies of the Cu/V RFB using Nafion 117 as separator were evaluated by applying constant current charge and discharge cycles, according to the experimental procedure previously detailed in section 3.3.5.

The cycling stability experiment was performed at ambient temperature, using a flow rate of 20 mL/min in both electrolytes. The concentration of copper (I/II) and vanadium (II/III) was 2M in 6M HCl in the positive and negative electrolyte respectively. The electrolytes were initially precharged up to a SOC of 50% and then, a fresh sample of Nafion 117 membrane was inserted in the flow cell reactor.

The volume of electrolytes was 50 mL in each electrolyte reservoir; therefore the total capacity of the system was 2.68 Ah. The current density on charge (10 mA/cm^2) was applied during half an hour ($Q_{\text{Charge}} = 50 \text{ mAh}$), limiting the potential at 2V to avoid important gas evolution at any point during the operation of the Cu/V RFB. However, this potential was only reached when the battery was operated at high current densities ($> 50 \text{ mA/cm}^2$) or when the state of charge (SOC) of the electrolytes was close to 100%. Before and after each charge step, the OCP was recorded for 5 minutes and then, the system was discharged down to a voltage limit of 0.4V at 5 mA/cm^2 . The efficiencies obtained during a 20 cycles stability test of the Cu/V RFB are plotted in Figure 5.4.

Initially, the membrane was clean and the voltage efficiency (VE) was approximately 70%. A sudden decrease to 60% was observed in the 8th cycle and a second drop to 40% occurred in cycle 11th. The columbic efficiency (CE) and therefore, the energy efficiency (EE) were still too low ($< 10\%$) in the first cycles, probably due to the scarcity of V^{2+} and Cu^{2+} ions in the negative and positive half-cells respectively. In these conditions an effective discharge could not be observed. After the 6th cycle, a rapid increase of CE was observed, reaching 40% in cycle 9th. From cycles 10th to 20th, the CE fluctuates between 40 and 60%.

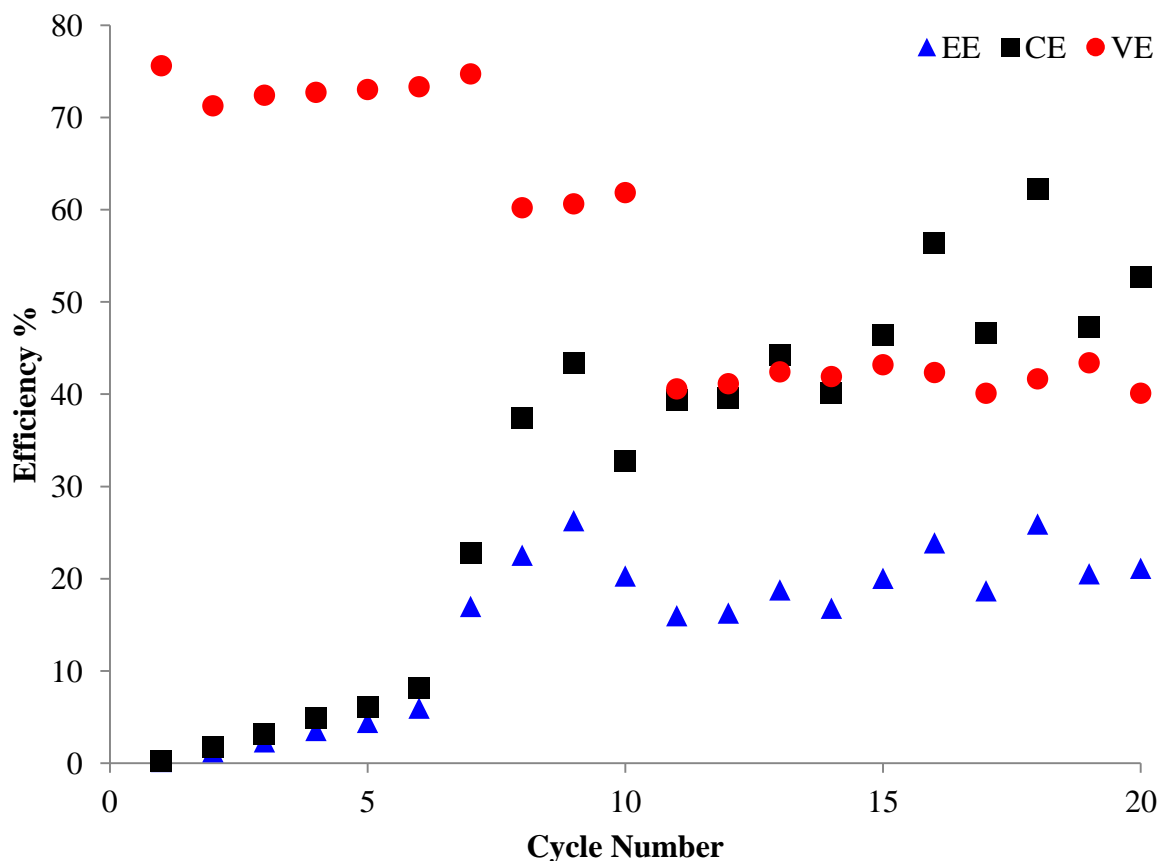


Figure 5.4. Coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of the Cu/V RFB of the Cu/V RFB over 20 charge/discharge cycles using Nafion as separator. The current density on charge, 10 mA/cm^2 , was applied during half an hour and then, the system was discharged at 5 mA/cm^2 . The experiment was performed at room temperature; Flow rate= 20 mL/min .

This complex behavior can be better understood by following the evolution of the cell voltage in charge, discharge and in the open circuit steps, as it has been plotted in Figures 5.5 and 5.7. According to Figure 5.5, the OCV varied from 700 mV to 800 mV in the 10 first cycles. This probably indicates that the potential in the negative half-cell was becoming more negative and the potential in the positive half-cell was becoming more positive, due to an increase of the concentration in V^{2+} and Cu^{2+} ions in the electrolytes or, in other words, due to a progressive increase in the SOC of the

electrolytes. Therefore, the CE started to improve since there were more electroactive species, V^{2+} and Cu^{2+} , reacting during the discharge step.

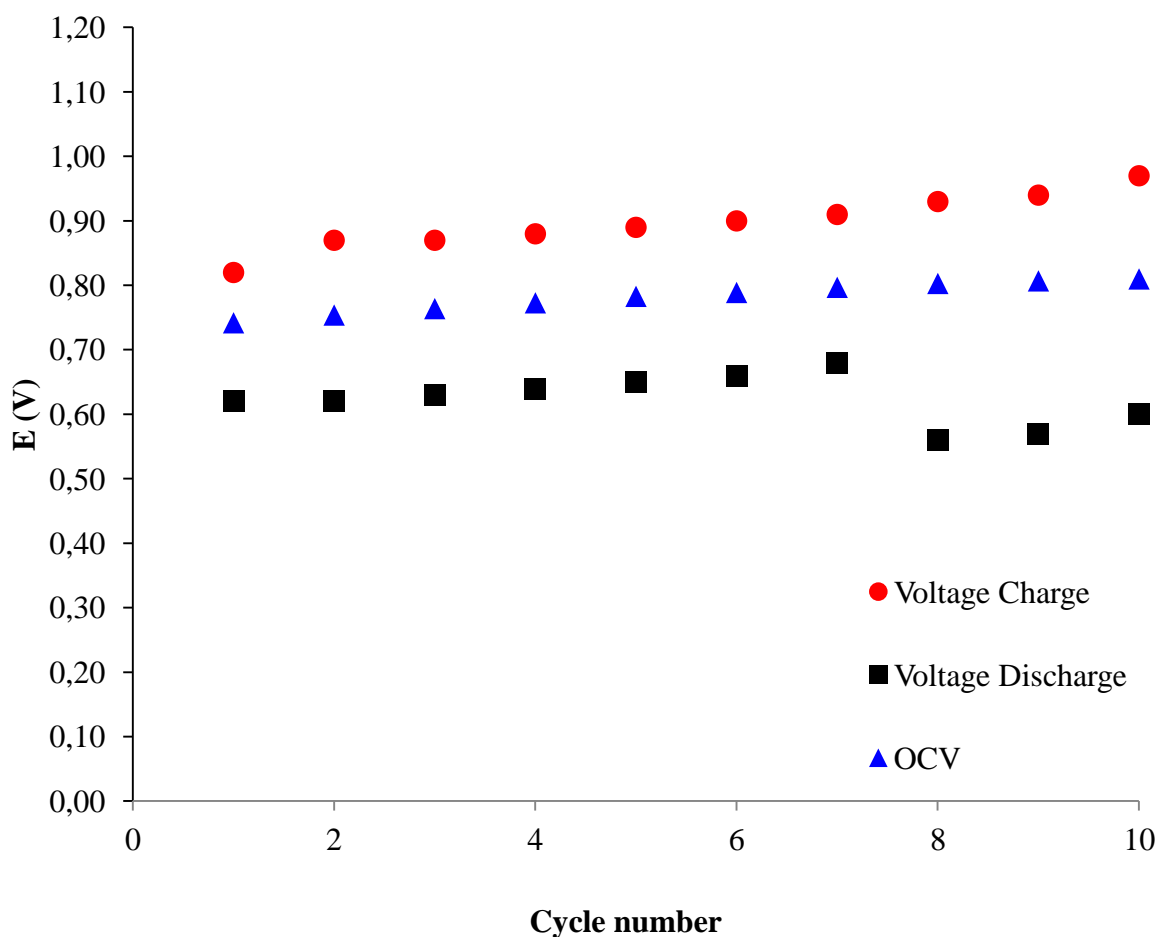


Figure 5.5. Cell voltage, on charge and discharge, and open circuit voltage (OCV) after each charge step of the Cu/V RFB using Nafion 117 as separator. Cycles 1st to 10th.

From the 1st to the 7th cycle, the charge overpotentials at 10 mA/cm² and the discharge overpotentials at 5 mA/cm² were between 100 and 150 mV over or under the open circuit potential (OCP) of the Cu/V RFB, which was close to 0.8 V. These overpotentials include the polarization and concentration overpotentials of both reactions and the Ohmic losses within the reactor, due to the contacts, electrolytes and membrane resistances.

From the 7th to the 11th cycle, a sharp slope could be observed in the $E_{\text{discharge}}$ (V)-time profiles of the Cu/V RFB, which could be mainly attributed to important polarization losses across the membrane. In Figure 5.6, the cell potential and the potentials of the positive and negative electrodes during one of the initial charge-discharge cycles are represented (cycle 9th). It should be noted that the pseudoreference (Pt wire) was placed in front of the surface of the positive electrode, within the positive half-cell reservoir.

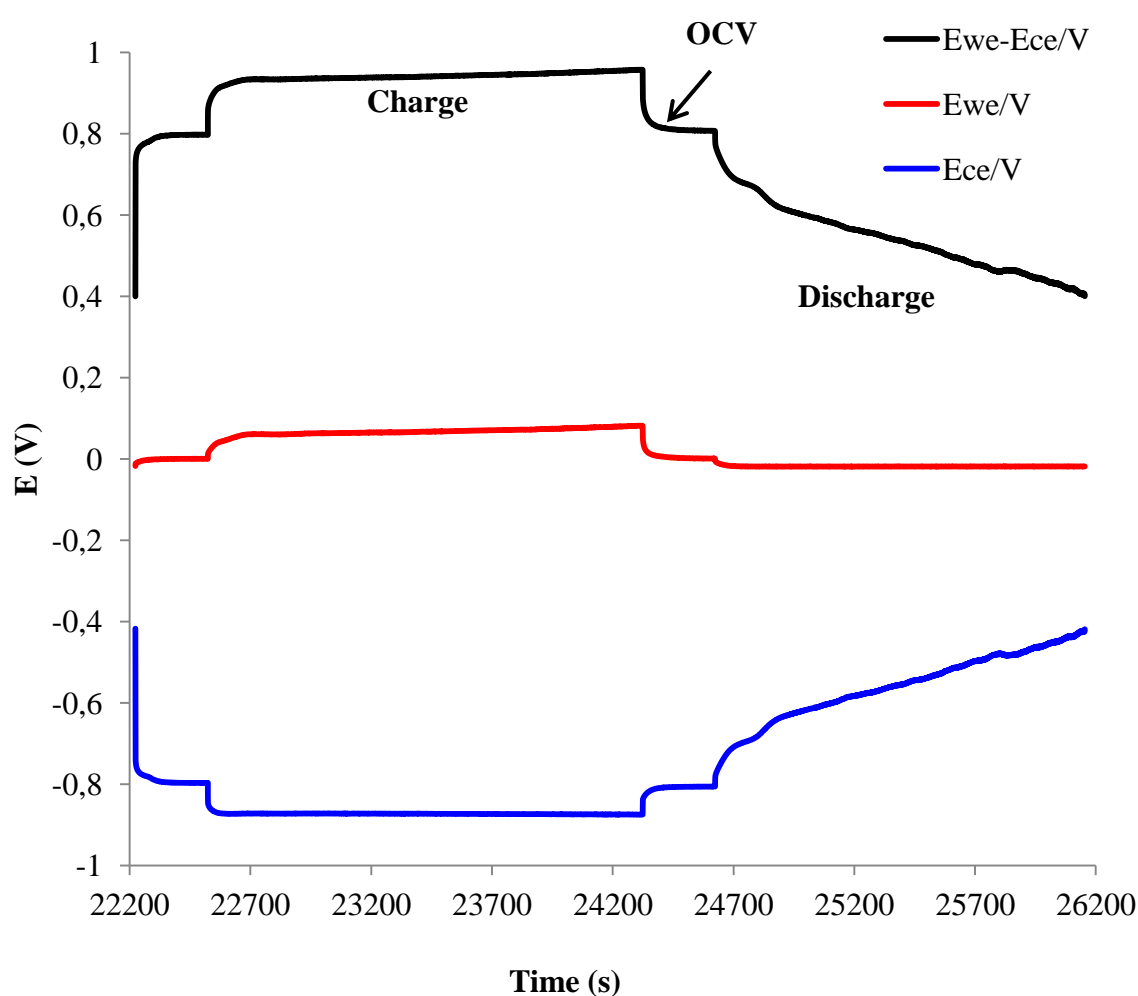


Figure 5.6. Positive (red) and negative (blue) electrode potentials of the Cu/V RFB during the 9th cycle of the experiment. The overall cell potential is also represented (black). The OCV of the system (0.8 V) can be observed before and after the charge step.

The potential measured at the positive electrode was very stable, whereas, the potential measured at the negative electrode, which included also the overpotentials due to the membrane resistance, showed a sharp decrease. Thus, it can be extracted from this behavior that the performance of the Cu/V RFB is mainly controlled and limited by the processes occurring at the negative electrode surface and the conductivity of the membrane, since no further complications were observed in the positive electrode.

From the cycle 11th on, the cell potential on charge started to increase from 1V up to 2V, as can be observed in Figure 5.7, probably due to the presence of different redox processes occurring at both electrode surfaces.

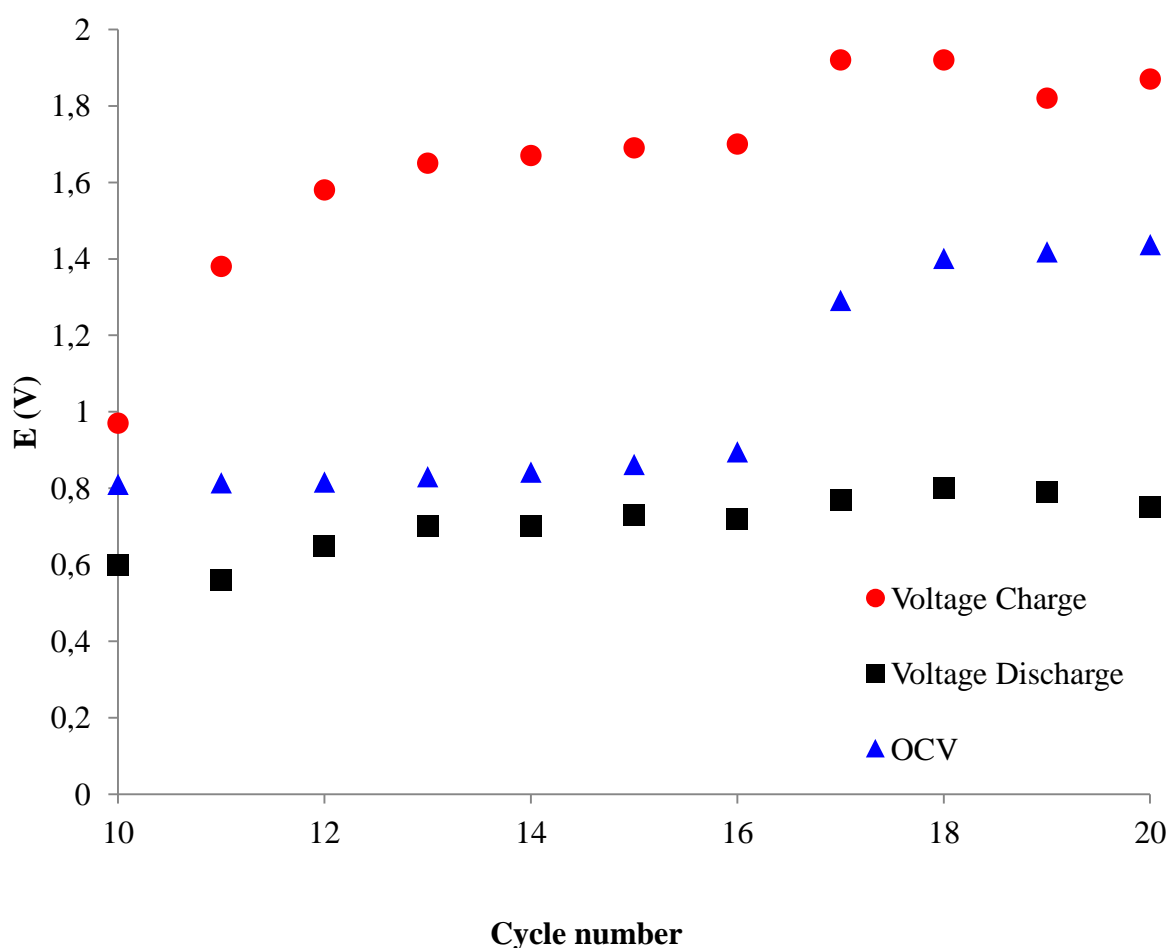


Figure 5.7. Cell voltage, on charge and discharge, and open circuit voltage (OCV) after each charge step of the Cu/V RFB using Nafion 117 as separator. Cycles 10th to 20th.

A possible explanation for the observed increase in the cell potential on charge is that, assuming a significant crossover of vanadium ions to the positive half-cell, Cu(I) ions would be easily oxidized to Cu(II) in the presence of oxidised vanadium ions, due to reactions such as: $V(V) + Cu(I) \leftrightarrow V(IV) + Cu(II)$

During the charge cycle, the oxidation of the vanadium ions takes place prior the oxidation of copper in the positive half-cell, due to the lack in Cu(I) ions. Then, the observed increase in cell potentials could be attributed to the presence of different equilibriums between V(V), V(IV) and V(III) species, which take place at more positive redox potentials than the oxidation of Cu(I) to Cu(II).

Meanwhile, the potential on discharge remained almost constant between 0.6-0.7 V, since the most favourable reaction occurring on discharge should be still the reduction of cupric ions. Therefore, the VE dropped down to 40% in the 11th cycle, but the CE was maintained between 40 and 60%.

As showed in Figure 5.7, the OCV measured in the cell also remained constant, around 0.8 V, up to the 16th cycle, when it started to increase up to 1.4V, indicating the presence of vanadium ions in the positive electrolyte at considerable high concentrations. The change in the cell potentials reflected the important magnitude of the crossover of copper and vanadium species in the previous cycles, which was seriously affecting the performance of the Cu/V RFB, and could explain the high activation, polarization and ohmic losses observed in the charge and discharge profiles (Figure 5.6) and the low efficiencies obtained in the previous cycles (Figure 5.4).

In order to detect changes in the composition and in the SOC of the electrolytes, which could be also responsible of the increase observed in the cell potentials, the ORP of the copper and vanadium electrolytes was also measured throughout the experiment and its values are listed in Table 5.2. The values of the ORP observed in the 8th cycle are listed in order to confirm that the values were not as high as those observed in the 15th cycle:

Table 5.2. ORP values in mV measured in the copper and vanadium electrolytes during the OCV periods of the cycling stability experiment of the Cu/V RFB using Nafion as separator. The ORP values were taken at room temperature.

Electrolyte	Fresh Electrolytes*	After discharge Cycle 8th	After charge Cycle 15th	After discharge Cycle 15th
Vanadium	174.7	-360	-400	-359
Copper	369.4	410	1029.3	407

*Before the initial precharge step (SOC 0%)

From cycles 5 to 10, the difference between the ORP values observed in each one of the electrolytes was in accordance with the open circuit potential of 0.8V observed in the Cu/V RFB, being approximately -360 mV in the vanadium electrolyte and 410 mV in the copper electrolyte, using a NHE as reference. According to the data showed in Figure 5.1, the ORP values measured in the copper electrolytes corresponds to a SOC around 50%. However, more accurate techniques should be applied to determine the SOC of the electrolytes.

In the 15th cycle, the ORP measured in the positive copper electrolyte after the charge step was exceptionally high, around 1000 mV, confirming the presence of vanadium ions, due to the crossover of species across the membrane, since no chlorine evolution was observed in the positive half-cell. After the discharge of the 15th cycle, the ORP of the copper electrolyte was stabilized again at 400 mV, the expected value for copper electrolytes. No noticeable changes in the ORP of the vanadium electrolytes were observed during the cycling stability test.

The presence of vanadium species in the positive half cell can be also detected in the charge/discharge profiles showed in Figure 5.8, where the 15th cycle of the experiment is displayed. During the OCV period after the charge step, the potentials of two different equilibria can be observed (labeled in the Figure 5.8 as A and B). Initially,

the OCV dropped down to 1.3 V approximately, indicating the presence of the V(V)/V(IV) redox couple and then, the OCP is stabilized at 0.8 V, the potential of the Cu(II)/Cu(I) redox couple. In the following cycles, 15th to 20th, the OCV was stable at 1.3-1.4 V for five minutes prior discharge, indicating the presence of quite high concentrations of vanadium species in the positive electrolyte. The potential in the negative electrode was stable, either in charge and discharge, so no secondary reactions were detected apart from the probable electrodeposition and redissolution of copper ions, which will be discussed at the end of the experiment. As will be commented in Chapter 6, the reduction potential of V³⁺ and Cu⁺ are very close so no noticeable changes in the potential of the negative electrode should be observed.

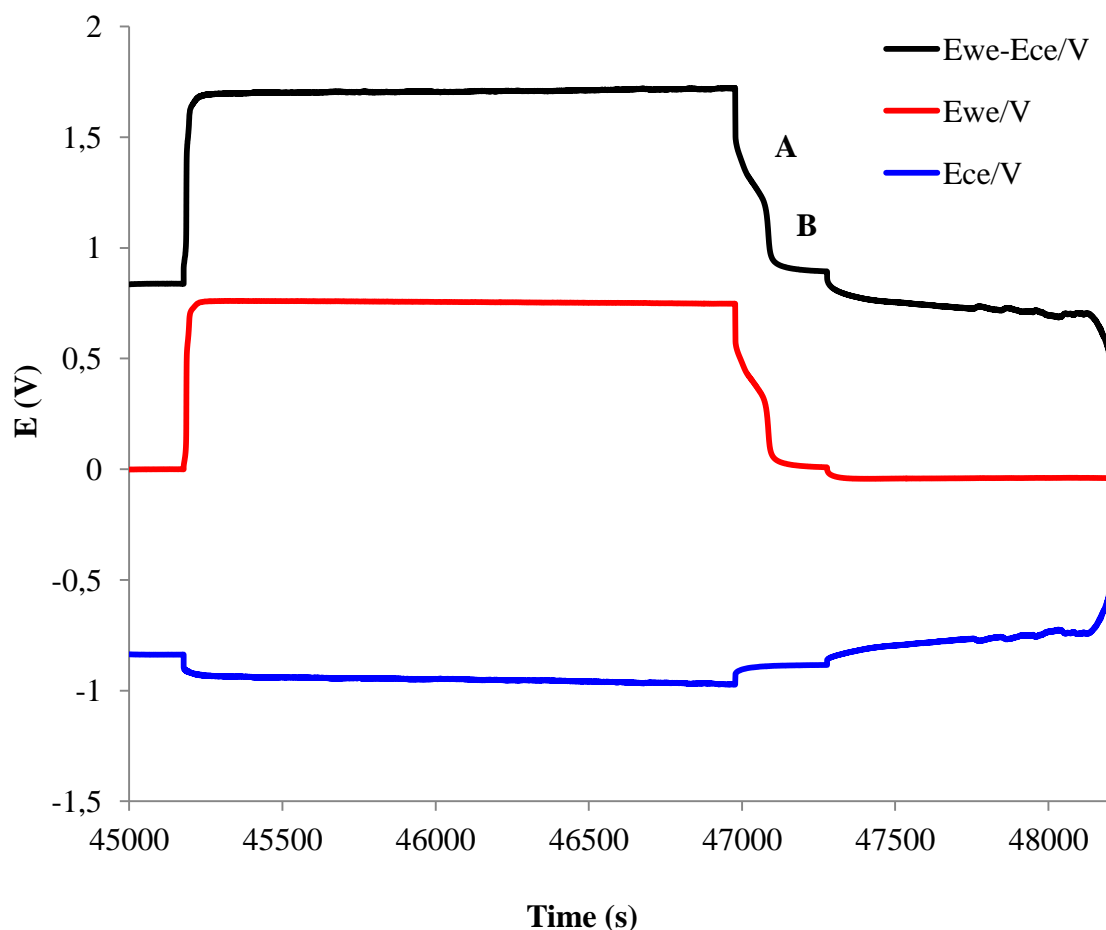


Figure 5.8. Positive (red) and negative (blue) electrode potentials of the Cu/V RFB during the 15th cycle of the experiment. The overall cell potential is also represented (black). The OCV of the system can be observed before and after the charge step.

However, the presence of copper and vanadium ions in the opposite half-cell respectively, may reduce the concentration gradients of these species at both sides of the membrane, reducing the magnitude of the crossover of copper and vanadium ions at the end of the experiment. As a result, the polarization losses through the membrane seem to be reduced from the 13th cycle on, since the E-time discharge profiles appeared to be flatter than in the previous cycles, as can be observed in Figure 5.8.

At the end of the experiment, the overall cell potential increased up to 2V, as mentioned previously, and some noise was recorded at the negative electrode, indicating hydrogen evolution. When almost all the active species of the negative electrolyte, vanadium and copper ions, have been reduced, the aqueous supporting electrolyte decomposes and hydrogen could be produced at more negative potentials than the reduction of V(III) or Cu(I). In the same way, chlorine evolution could also be expected at the positive electrode if all the active species were depleted in this half-cell. However chlorine was not detected in the present experiment.

After finishing the cycling stability test, the cell was demounted and the effect of the crossover and the degradation of the different materials could be observed. The important crossover of species partially blocked the pores of the membrane, increasing its resistivity and explaining the drop in VE from 70% in the 7th cycle down to 60% in the 8th cycle, as it was observed in Figure 5.4.

Furthermore, as long as the potential became more and more negative in the negative half-cell, the copper species which had crossed the membrane were immediately reduced to metallic copper. The electrodeposition of copper ions not only took place at the negative electrode surface, as can be observed in Figure 5.9, but also on the surface of the membrane in contact with the negative electrolyte.

The reduction of copper in the negative half-cell blocked the membrane, limiting the CE and the VE, and led to an unbalance in the SOC of the electrolytes, since part of the current was not employed to reduce vanadium but copper ions in the negative side.



Figure 5.9. Electrodeposited copper on the surface of the negative graphite electrode (10 cm²) of the Cu/V RFB, using Nafion 117 as separator.

Summarizing, the employment of highly concentrated electrolytes of copper and vanadium in each one of the half-cells respectively dramatically affects the performance of Nafion 117 membranes during the operation of the Cu/V RFB. An important crossover of species has been observed throughout the charge and discharge stability test, due to the sharp concentration gradients at both sides of the membrane. Although most of the copper and vanadium complexes are negatively charged, the exchange of copper and vanadium species has been detected in both directions, copper in the negative side and vanadium in the positive. As a result, the copper ions reaching the negative half-cell are immediately reduced to metallic copper, due to the negative potentials of the vanadium electrolyte. The electrodeposition of copper occurs both at the membrane and electrode surfaces, since both are conductive substrates, and also in the bulk solution of the electrolytes. Meanwhile, vanadium species are oxidized at the positive electrode surface, altering the potential observed in that electrode during charge and finally also the OCV of the system.

The fouling of the membrane increases the cell resistance and the charging voltage thereof. Once the positive electrolyte reaches a high state of charge (SOC), there is a competition between the oxidation of Cu^+ and vanadium ions, increasing the cell potential during charge. However, the potential of the negative electrode didn't show important changes since the potentials of the electrodeposition of copper and the reduction of V(II) in chloride media are very similar.

Finally, when the SOC of the electrolytes is close to 100 %, the cell potential increases up to 2V and hydrogen evolution was observed in the negative electrode. Chlorine evolution may occur either at the positive electrode if all the species are oxidized in this half cell. However, gas evolution processes do not likely occur during normal operation of the Cu/V RFB if the SOC of the electrolytes is controlled.

5.3.2. Anionic Exchange Membranes: Selemion AMV, Fumasep FAB

One practical advantage of these membranes compared to Nafion is that they do not require any special treatment before their use in a RFB, simplifying the process and reducing the waste of chemicals. In general, they can be stored in water containing a small amount of chloride salts, such as NaCl, ensuring that the AEMs are always wet. If the membranes dry out, it is possible to observe small cracks on their surface which can dramatically affect the performance of the battery.

- **Selemion AMV**

Some preliminary charge and discharge experiments varying the current densities were performed using Selemion AMV membranes in the Cu/V RFB system. The charge and discharge experiments were performed at ambient temperature, using a flow rate of 20 mL/min in both electrolytes. The concentration of copper (I/II) and vanadium (II/III) in the electrolytes was 2M in 6M HCl in the positive and negative half-cells respectively.

Initially, the observed cell potential of the Cu/V RFB on charge was between 0.8 and 1V in a range of current densities from 5 to 20 mA/cm², when fresh electrolytes were used. The potential on discharge was approximately 0.6 V. However, the potential on charge rapidly increased when more than one cycle were performed, reaching values of 1.9 V in the mentioned range of current densities, decreasing the VE obtained in the first cycle. The highest CE and VE achieved in this system, at 5 mA/cm², were around 30% and therefore, the EE were poor in those preliminary tests. Unfortunately, no successful cycling experiments could be performed using this membrane.

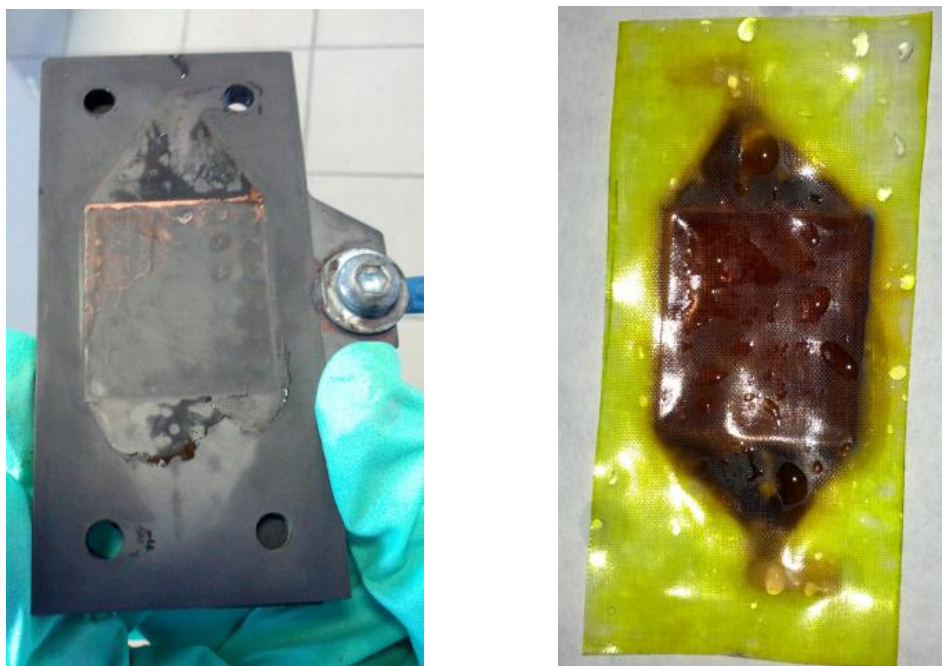


Figure 5.10. Negative electrode (left) and Selemion AMV membrane (right) used in a cycling stability test of the Cu/V RFB.

Selemion AMV membranes (AGC) did not show appropriate chemical stability in contact with the copper and vanadium electrolytes. After few hours in operation in the Cu/V, a noticeable fouling of the membranes and the crossover of species were detected, since electrodeposited copper appeared in the negative electrode as showed in Figure 5.10. Also a dark brown color in the area in contact with the electrolytes was observed, indicating changes in the composition of this part of the membrane and therefore, a poor chemical stability of Selemion AMV under the current experimental conditions.

- **Fumasep FAB**

Fumasep FAB membranes showed more interesting results. The charge and discharge experiments were performed at ambient temperature, using a flow rate of 20 mL/min in both electrolytes. The concentration of copper (I/II) and vanadium (II/III) was 2M in 6M HCl in the positive and negative electrolyte respectively. The volume of electrolytes was 50 mL in each tank, therefore the total capacity of the system was 2.68 Ah.

Different cycling experiments were carried out with the Cu/V RFB using Fumasep FAB as separator. Preliminary experiments, applying different current densities, showed that the current density applied in the charge and discharge steps, needs to be carefully controlled when Fumasep FAB membranes are used in the Cu/V RFB. When charging/discharging at 5 mA/cm², the CE that can be achieved is close to 100% while the VE and therefore, the overall EE are around 70%. However, if higher current densities are applied (10 mA/cm²), the efficiencies drop down to values of 80 % CE; 46 % VE and 36 % EE approximately.

This could be attributed to an increase in the overpotentials required to charge and discharge the battery, which indicates important Ohmic losses within this system when the current density is increased. These overpotentials, which were in the range of 100-200 mV at 5 mA/cm², are very similar to those observed in the cycling experiment using Nafion 117 membranes discussed in section 5.3.1.

In Figure 5.11, the efficiencies over 21 cycles of a charge/discharge stability experiment at 5 mA/cm² of the Cu/V system using Fumasep membranes are plotted. The initial SOC of the electrolytes at the beginning of the experiment was 50%. The current density on charge was applied during 1h ($Q_{\text{Charge}} = 50 \text{ mAh}$), limiting the potential at 2V to avoid important gas evolution at any point during the operation of

the Cu/V RFB, while the discharge was limited at the point where the cell potential dropped below 0.4V. The OCV was recorded for 5 minutes before each charge and discharge step.

The VE was constant, between 60 and 70%, during all the experiment, indicating that, in principle, no secondary reactions were notably affecting the potential of the electrodes. The CE, which increased from the 8th cycle, reached almost 100% during several cycles (11-17th), providing an EE of 60%. After cycle 17th, the CE drops to very low values (<10%) and so does the EE.

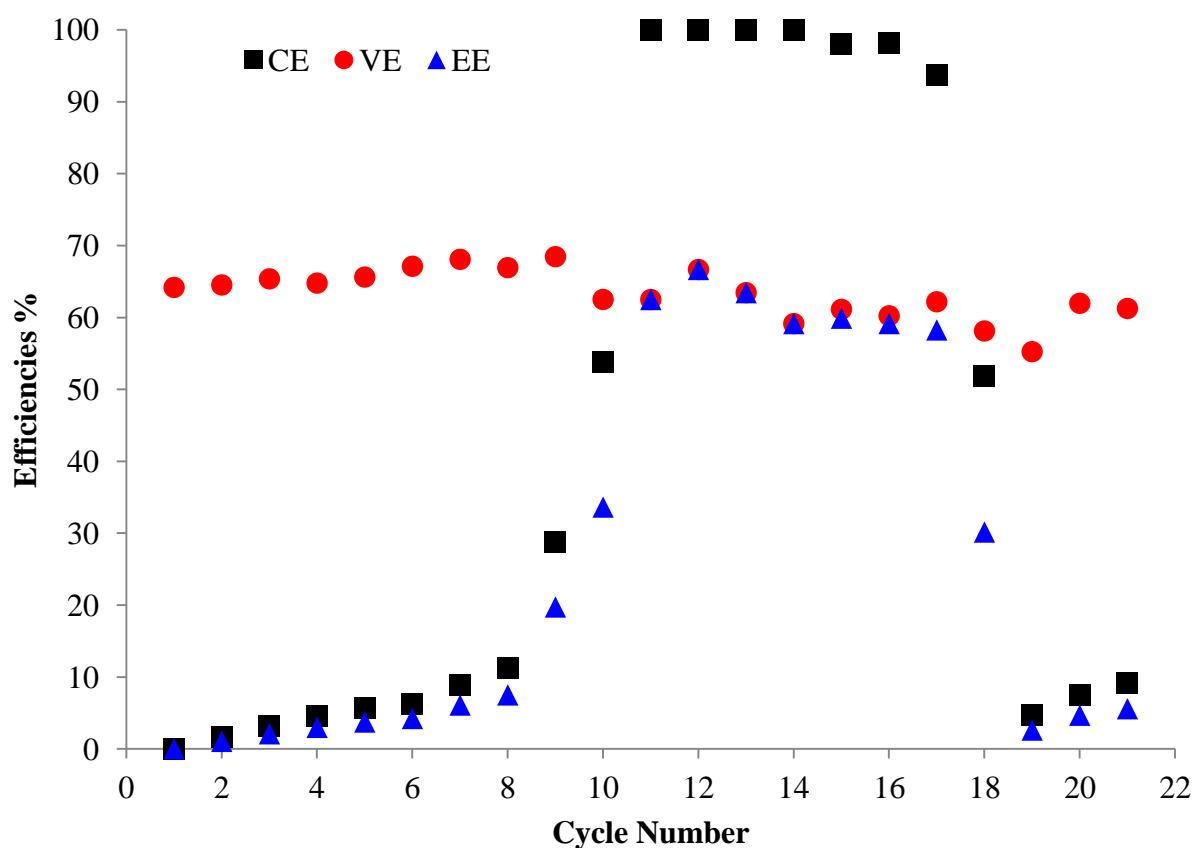


Figure 5.11. Coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of the Cu/V RFB over 21 charge/discharge cycles at 5 mA/cm² using Fumasep FAB as separator. The experiment was performed at room temperature; Flow rate= 20 mL/min.

Similarly to the behavior observed with Nafion 117, the CE started to increase once the potential difference (OCV) measured in the cell was close to 0.8 V, according to the potential values plotted in Figure 5.12.

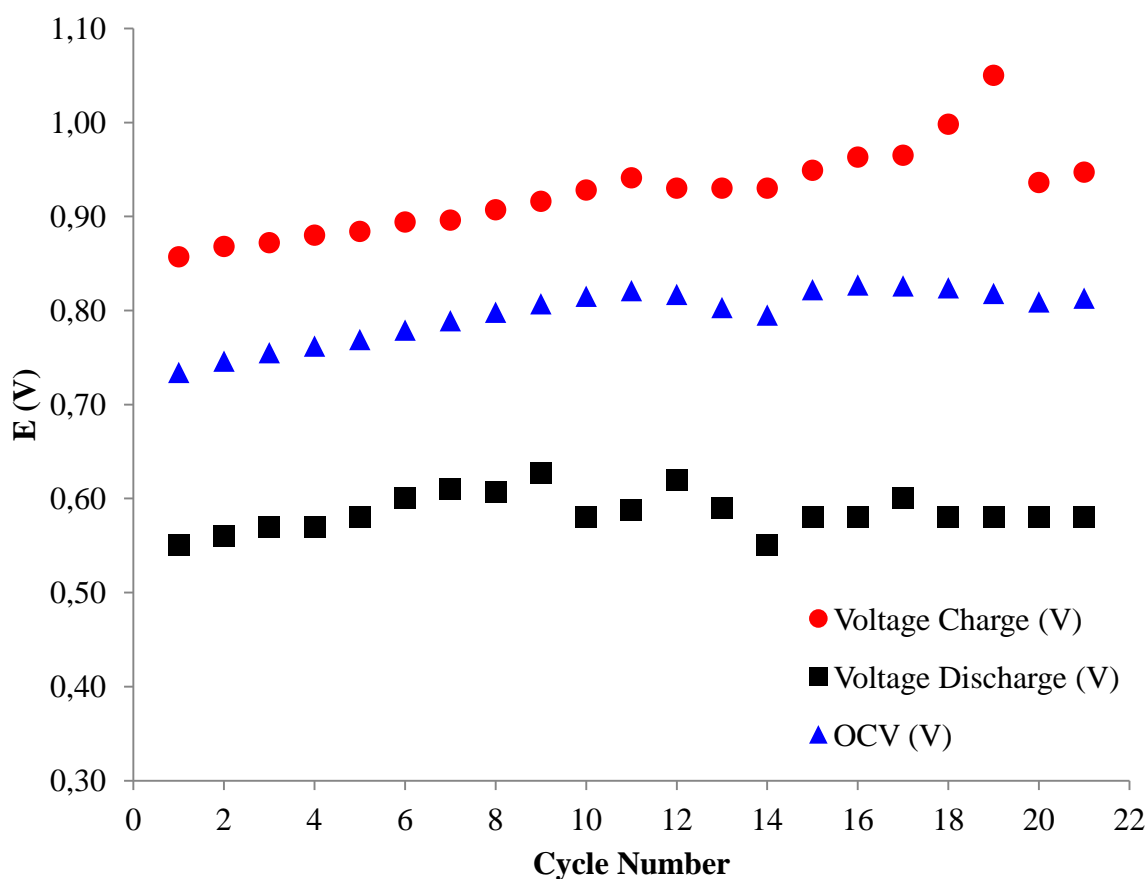


Figure 5.12. Cell voltage, on charge and discharge, and open circuit voltage (OCV) after each charge step of the Cu/V RFB using Fumasep FAB as separator. Cycles 1st to 21st.

The OCV was initially around 0.71 V (SOC 50%) and progressively increased as long as the SOC of the electrolytes was higher, reaching approximately 0.83 V at the end of the experiment. The potential on charge was between 0.85 and 1 V while the potential on discharge was approximately 0.6 V throughout the experiment, confirming that no secondary reactions were apparently altering the potential of the electrodes.

Although no secondary reactions were observed, the CE started dropping in the 17th cycle. As can be noted in Figure 5.13, where cycles 16th, 17th and 18th are plotted. The slope of the i-E curves recorded at the negative electrode during the discharge progressively diminished due to an increase in the mentioned polarization and Ohmic losses within the system. The increase of these losses could be probably attributed to the crossover of species, which partially blocked the pores of the membrane and increased its resistance. Beyond cycle 18th, the efficiencies were dramatically affected and finally, the system failed.

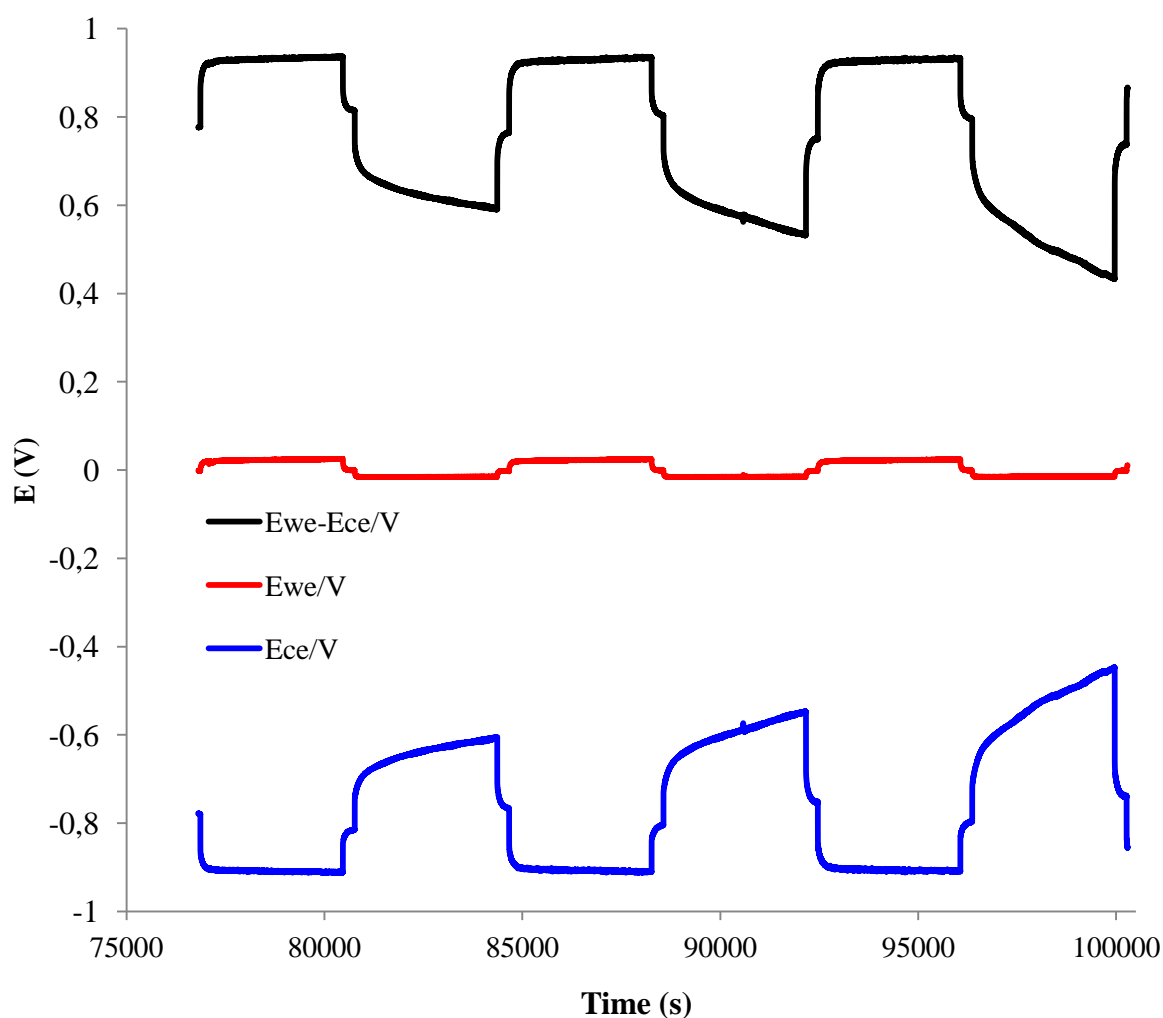


Figure 5.13. Cycles 16th, 17th and 18th of the cycling stability experiment of the Cu/V RFB using Fumasep FAB as separator.

At the end of the experiment, the membrane showed copper deposits in the area of the membrane in contact with the negative electrolyte but not on the surface of the negative electrode. However, the fouling of the membrane was notably lower compared with Nafion 117, indicating that the magnitude of the crossover was lower in this case. In addition, Fumasep FAB membranes showed good chemical stability in contact with the copper and vanadium electrolytes at very low pHs. Their chemical structure did not seem to be affected during the operation of the battery since they were easily cleaned after their use, and no noticeable changes in color were detected, as can be seen in Figure 5.14.

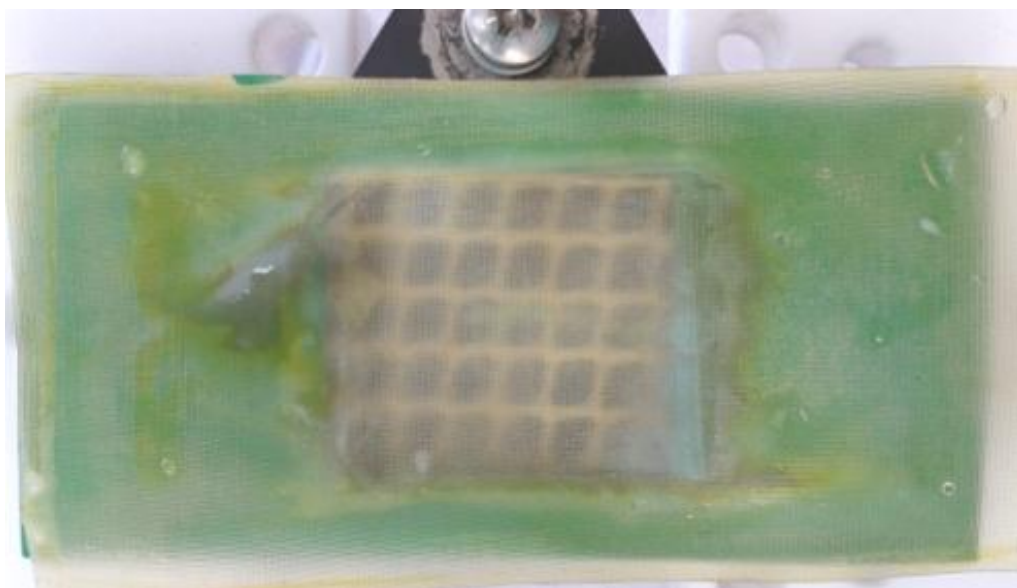


Figure 5.14. Picture of Fumasep FAB after its use in the cycling stability experiment of the Cu/V RFB. One of the half-cells was removed and therefore, the turbulence promoter and the graphite electrode can be observed underneath the membrane. The membrane was rinsed with diluted HCl and plenty of deionized water.

In general, Fumasep FAB showed the best performance compared with Nafion 117 and Selemion AMV since the effect of the crossover of electroactive species seemed to be notably reduced in this case, and therefore, the CE and the EE observed were considerably improved. In addition, the VE was constant throughout the cycling

stability test, indicating that no gas evolution or other secondary reactions took place during the operation of the Cu/V RFB. Although the current density must be carefully controlled in order to minimize the mentioned overpotentials, the results indicate that Fumasep FAB is a promising membrane for application in the Cu/V system due to its chemical stability, cost, ease of handling and electrochemical performance throughout the cycling experiments compared with Nafion 117 and Selemion AMV.

A proper cell design and the optimization of the operational parameters, such as the temperature or the flow rate, might improve the efficiencies of the process, which are still very low compared with commercial systems. In addition, deeper understanding of the transport processes across these membranes is required to overcome the problems produced by the crossover of species.

REFERENCES

- [1] M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources 124 (2003) 299-302.
- [2] M. Skyllas-Kazacos, Vanadium/Polyhalide Redox Flow Battery, US Patent 7,320,844 B2 (January 2008).
- [3] M. skyllas-Kazacos, Vanadium Halide Redox Flow Battery, US Patent 7,976,974 B2 (July 2011).
- [4] W. Wang, S. Kim, B.Chen, Z. Nie, J. Zhang, G. Xia, L. Li, Z. Yang, En. Env. Sci. 4 (2011) 4068-4073.
- [5] W. Wang, L. Li, Z. Nie, B. Chen, Q. Luo, Y. Shao, X. Wei, F. Chen, G. Xia, Z. Yang, J. Power Sources 216 (2012) 99-103.
- [6] B. Li, L. Li, W. Wang, B. Chen, X. Wei, Q. Luo, Z. Yang, V.Sprenkle, J. Power Sources 229 (2013) 1-5.
- [7] X. Wei, L. Li, Q. Luo, Z. Nie, W. Wang, B. Li, G. Xia, E. Miller, J. Chambers, Z. Yang J. Power Sources 218 (2012) 39-45.
- [8] X. Wei, Z. Nie, Q. Luo, B. Li, V. Sprenkle, W. Wang, J. Electrochem. Soc. 160 (8) (2013) 1215-1218.
- [9] W. Wang, Q. Luo, B. Lin, X. Wei, L. Li, Z. Yang, Adv. Funct. Mater 8 (2012) 970-986.
- [80] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, F. Xing, J. Phys. Chem. Lett., 4 (2013) 1281-1294.
- [10] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) 55-79.
- [11] S. Kim, E. Thomsen, G. Xia, Z. Nie, J.Bao, K. Recknagle, W. Wang, V. Viswanathan, Q. Luo, X. Wei, A. Crawford, G. Coffey, G. Maupin, V. Sprenkle, J. Power Sources 237 (2013) 300-309.
- [12] K.W. Knehr, E.C. Kumbur, Electrochem. Comm. 23 (2012) 76–79.

6. Evaluation and performance of the aqueous all-copper RFB

Once the composition of the copper electrolytes was optimized in Chapter 4, the substitution of the positive V(V)/V(IV) redox couple of the VRB system was evaluated by using highly concentrated copper solutions in combination with V(III)/V(II) electrolytes in HCl media, in the aqueous Cu/V RFB described in Chapter 5. Nevertheless, the three oxidation states of copper species could be used as well in a RFB, where the reactions taking place at the negative electrode are the electrodeposition and stripping of copper. The use of copper in both half cells allows the total substitution of vanadium species; thus, the manufacturing costs are notably reduced.

The same idea was applied in 1981 by Savinell, in the hybrid all-iron flow battery [1]. In this system the potential difference between the two reactions of iron was around 1 V. Since the electrolyte is the same in both half cells, the use of inexpensive separators typically used in lead-acid batteries was addressed, allowing an important cost reduction compared to vanadium systems. Unfortunately, the efficiencies were still poor (around 90% CE; 50% EE) due to the hydrogen evolution at the negative electrode during the electrodeposition process, favored by the low pH values. Therefore, a careful control of the pH, which should be low in the positive half cell and high in the negative one, is essential for the correct operation of the battery. To solve this problem, the use of additives is indicated, although the composition of both electrolytes should be as similar as possible in order to minimize the separator requirements [2].

In that aspect, copper presents some advantages in terms of simplicity of the electrodeposition process compared to iron or zinc, since its potential is separated enough from the hydrogen evolution, even at very low pHs. In this chapter, the redox processes of copper species are applied for the first time in an aqueous all-copper RFB, where the three oxidation states of copper are present in a hybrid redox flow

configuration. The employment of the same element in both half cells reduces the problem of cross-contamination across the membrane, allowing the use of simple and cheap microporous separators (Amersil).

All-copper redox batteries have been previously reported based on acetonitrile [3][4], ionic liquids [5] and deep eutectic solvents [6]. In this case, the employment of aqueous solutions and cheap reagents (CuCl , CuCl_2 , HCl , CaCl_2), typically used in the electrowinning industry, makes easier the recycling and reutilization of the electrolytes, which could be directly employed in different copper electrorefining processes, allowing a partial investment recovery after the lifetime of the devices.

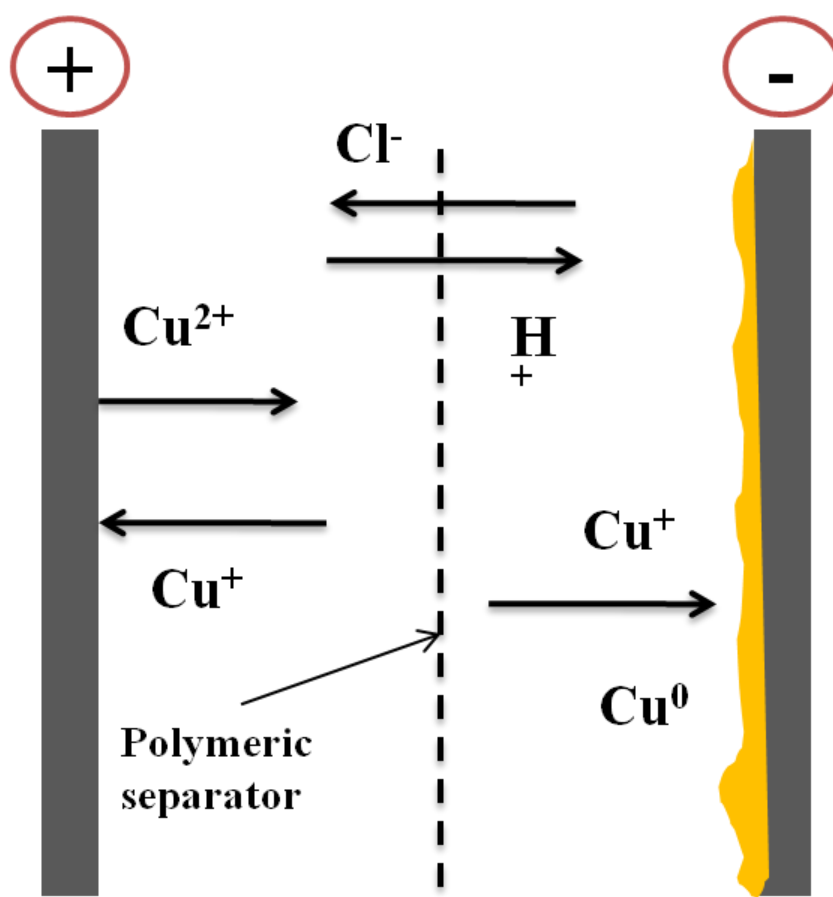


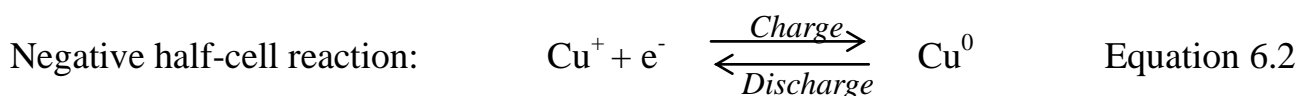
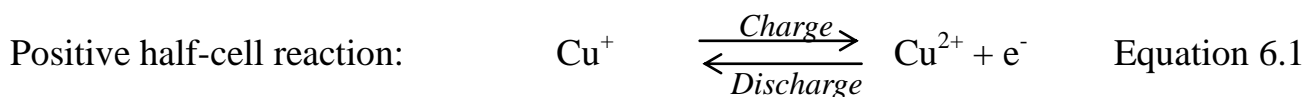
Figure 6.1. Scheme of a single cell reactor of the aqueous all-copper RFB on a charge step.

A scheme of one single cell of the all-copper system is represented in Figure 6.1. The cell used in the experiments was a general purpose commercial electrochemical device and not optimized for RFB experimentation. The performance data presented are therefore of a preliminary nature. However, the results obtained clearly validate the concept of an aqueous all-copper system and establish indicative values for the operational parameters.

Highly concentrated CuCl (1 to 3M) solutions in mixed HCl/CaCl₂ supporting electrolytes were employed in this study, according to the results obtained in the optimization of the electrochemical performance and the physical properties of these electrolytes, detailed in section 4.3. These electrolytes did not show precipitation in a range of temperature from 5 to 70°C, as it was previously discussed in section 4.1.1. Graphite, stainless steel and titanium foils were tested as electrodes in the negative half-cell, to evaluate their performance as substrates for the electrodeposition of copper. Due to their considerably lower cost, the separators were nanoporous composite materials based on PVC-Silica (Amersil S10), since lower cross-contamination problems could be expected in the all-copper system compared with the Cu/V system investigated in Chapter 5, as mentioned previously.

6.1. Reactions and potential

In the all-copper RFB the chemistry of the Cu^0 -Cu(I)-Cu(II) system is employed to store and deliver electricity within the battery, as shown in equations 6.1 and 6.2. The fresh electrolyte, which is initially composed by cuprous chloro-complexes, is transformed into cupric chloro-complexes in the positive half-cell and electrodeposited as copper on the negative electrode surface during charge. Therefore, during discharge, the cupric ions formed in the positive half-cell electrolyte are transformed again to Cu^+ ions, while the stripping of the copper deposit occurs in the negative side.



As an initial approach, several cyclic voltammetries were performed in copper-chloride electrolytes at 1M concentration in copper ($\text{Cu}:\text{Cl} = 1:9$), in a range of scan rates from 10 to 100 mV, using graphite working electrodes in order to determine the potential difference between the two processes mentioned above. In Figure 6.2, the reactions represented in Equations 6.1 and 6.2 can be observed within a 1.5 V potential window. The potential difference between these two kinetically facile reactions in the highly concentrated chloride media selected for this study was around 0.7 V, according to these cyclic voltammetry measurements.

Peaks 1 and 2 correspond to the oxidation of Cu(I) to Cu(II) and the following reduction of Cu(II) to Cu(I) respectively, which are the redox processes of interest in the positive half cell of the All-Copper RFB. Peak number 3 indicates the formation of solid copper on the surface of the working electrode as, in the negative direction, the current decreases sharply showing the typical nucleation loop that corresponds to the electrodeposition of a metal. The last peak, number 4, indicates the dissolution of copper that was electrodeposited, which oxidizes back to Cu(I). Therefore, peaks 3 and 4 correspond to the processes of interest in the negative electrode.

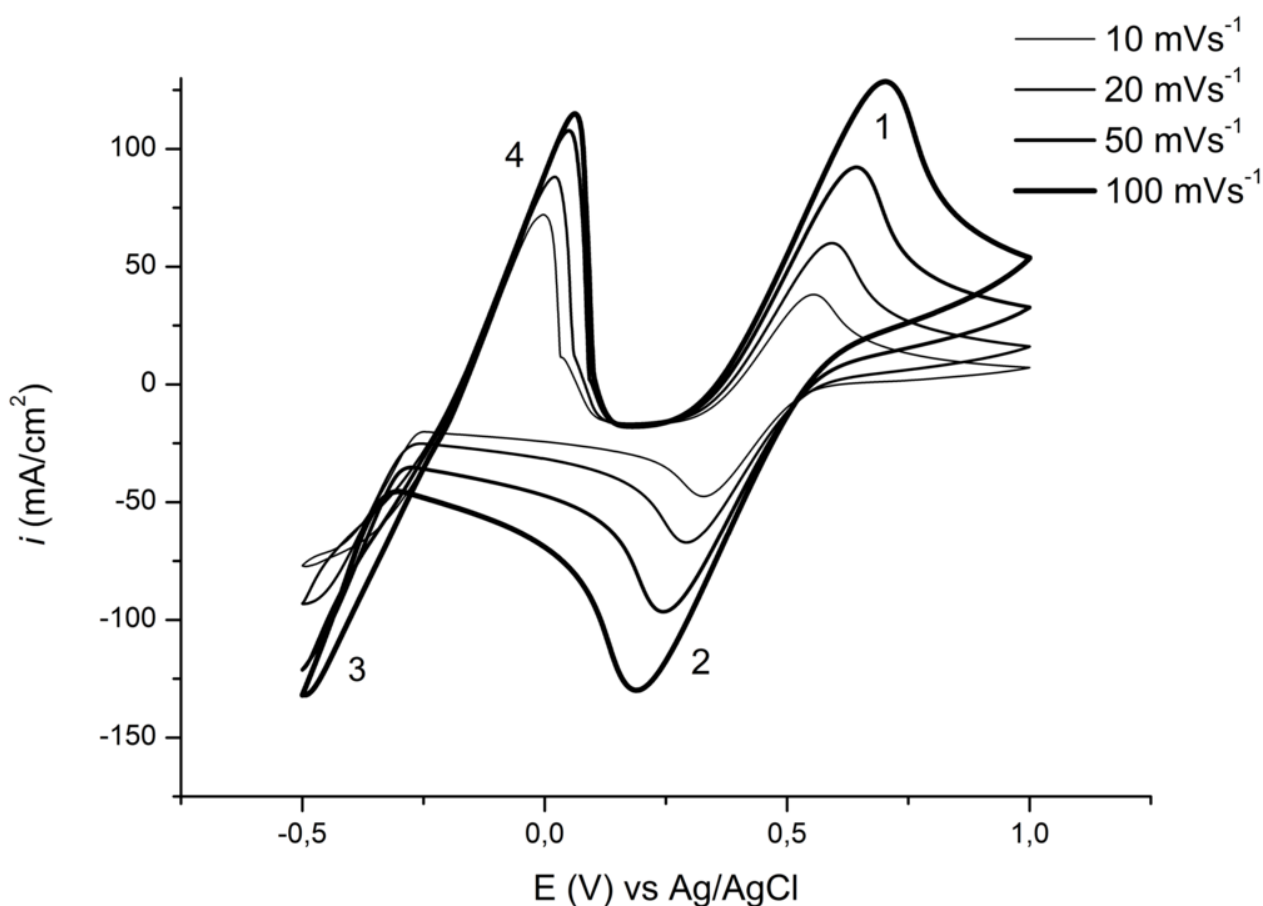


Figure 6.2. Cyclic voltammograms of 1M CuCl₂/ 3.5M CaCl₂ electrolyte; The selected Cu:Cl ratio was 1:9; The experiments were performed varying the scan rate, $\nu = 0.01, 0.02, 0.05$ and 0.1 Vs^{-1} at 40°C .

Since the electrochemical performance of the Cu(II)/Cu(I) redox couple in highly concentrated chloride media at 1M, 2M and 3M concentration in copper has been widely reported in Chapter 4, in this section, the voltammetric studies are focused in the negative half cell reactions, which are the electrodeposition and stripping of copper, as mentioned previously.

Figure 6.3 shows the Cu(I)/Cu⁰ process at a glassy carbon (GC) working electrode. These were measured in a rotating disk electrode (RDE) using the same electrolyte (3M CuCl, 4M HCl/4M CaCl₂) and temperature (60°C), which will be employed during the RFB measurements discussed in section 6.3, and were performed sequentially with the same electrolyte and electrode. This electrolyte showed appropriate redox performance and physical properties in section 4.2, allowing an important increase in electroactive species concentration with respect to vanadium electrolytes, from 2M to 3M. The reference electrode was a copper wire. To simplify interpretation and make the results as accessible as possible, the RDE was only rotated between each measurement to refresh the solution in front of the electrode and was otherwise stationary.

Around 100 mV of overpotential appears to be required for nucleation of copper deposition on GC, as can be observed in Figure 6.3. Once nucleation occurs, no difference is apparent between the various scan rates used. A slight scan rate dependency during the stripping process can be observed, with a second process apparent at lower scan rates (labelled b in Figure 6.3).

This effect has been previously reported by several authors [7][8] and indicates that the stripping of copper in chloride containing solutions proceeds through two stages, an initial process to form an adsorbed CuCl deposit on the copper surface, followed by formation of a [CuCl₂]⁻ complex [9].

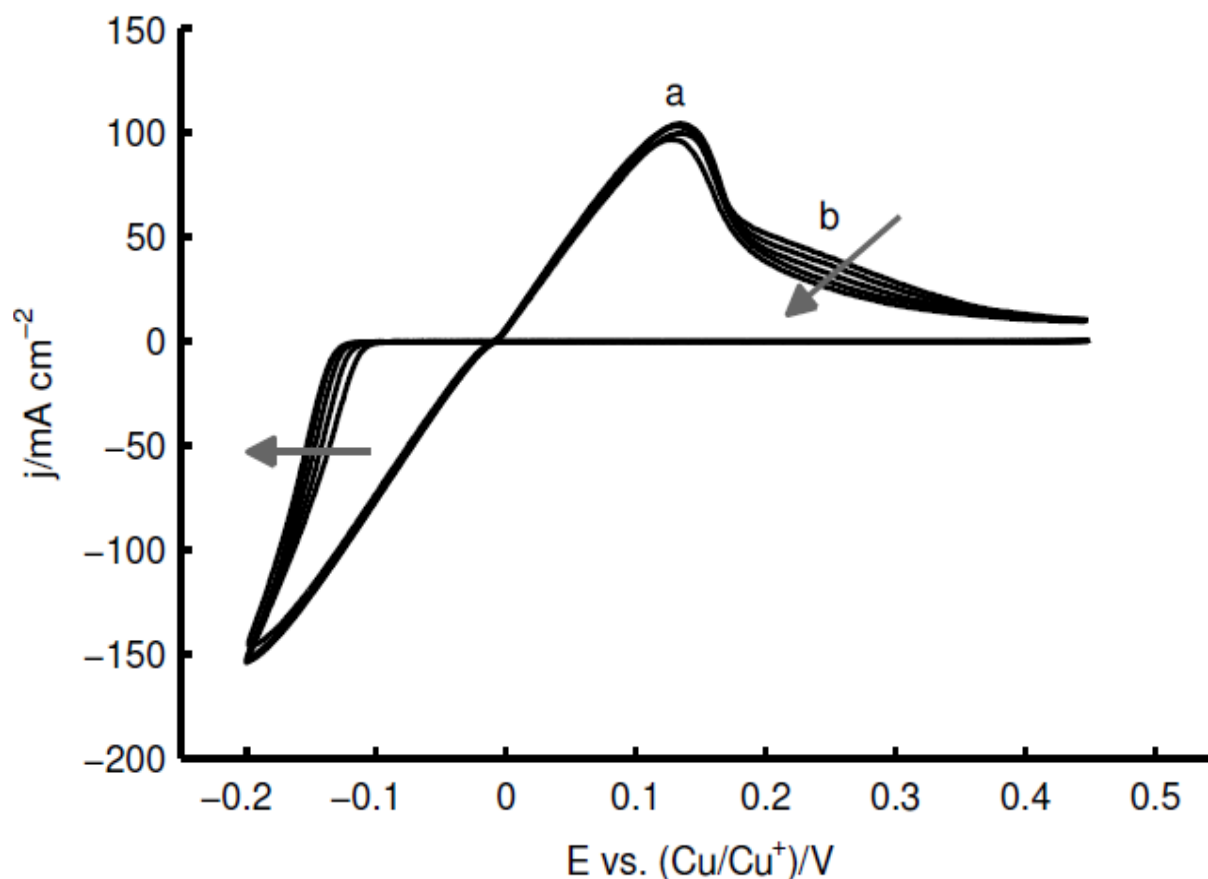


Figure 6.3. Cyclic voltammetric measurements for the deposition and stripping of copper. The scan rate was varied between 0.2 and 0.02 V/s. For the sake of clarity only every second scan is shown. The arrows indicate the direction of increasing scan rate.

The limiting current density that can be achieved at the negative electrode during discharge is likely related to either transport limitations for free chloride in solution or the kinetics of CuCl_2^- formation. These limitations can be expected to become more pronounced at lower temperatures and chloride concentrations, according to literature data [10]. The observed current densities during deposition are favorable, around 100–150 mA cm^{-2} , considering that in actual RFB systems the intended operating current is around 20 mA cm^{-2} , in the traditional VRB [11], up to 80 mA cm^{-2} , in the advanced VRFB with mixed supporting electrolytes [12]. Hybrid systems in aqueous media, such as the Zn/Br system, operate at even lower current densities of 15 mA cm^{-2} , in order to control the growth of the deposits in the negative electrode.

When the charge passed during deposition and stripping is integrated according to the Equation 3.9. The coulombic efficiency (CE) is found to be $85\pm 2\%$. This may indicate losses due to parasitic processes. By contrast, when the potential is switched at -0.15 V the CE increases to $94\pm 2\%$. This dependency of the CE on the switching potential can most likely be attributed to either hydrogen evolution at excessively negative overpotentials or incomplete stripping of the larger amount of copper deposited at more negative switching potentials. Further experiments using Pt as working electrode confirmed that the hydrogen evolution is avoided within the system, and then the inefficiencies might be attributed to the stripping process.

To further probe the deposition and stripping reactions, the RDE technique described in section 3.3.4 was used to simulate conditions of the RFB in the negative half-cell during operation, using a technique previously reported by Nikiforidis et al [13]. By rotating the electrode (1000 RPM) a continuous flow of electrolyte passes over the electrode surface, as in an RFB. Figure 6.4 shows the evolution of the CE and the VE for the negative half-cell reaction during the experiments. The CE was determined by integrating the current passed during 10 minutes of deposition and dividing this by the charge passed during stripping.

The VE was corrected to account for the solution resistance between the working electrode and a copper quasi reference electrode, which is placed at a distance of 3 centimeters from the working electrode, and therefore is indicative of the concentration and activation overpotentials at the working electrode. The VE is initially 90% and drops to 88% when Ohmic losses are included. In a real cell the Ohmic losses are not likely to be as high, since the separation between the positive and negative electrodes will be less than the 3 centimeters used here.

When a deposition and stripping current density of 20 mA/cm^2 is applied to an initially uncoated GC electrode a CE of $90\pm 3\%$ is observed for the first ten cycles, as shown in Figure 6.4. After this, a drop in the CE takes place. At the same time the

overpotentials required to charge and discharge the cell increases and results in a drop in the VE of the deposition and stripping reaction, from $94.6 \pm 0.9\%$ to $92.3 \pm 0.4\%$.

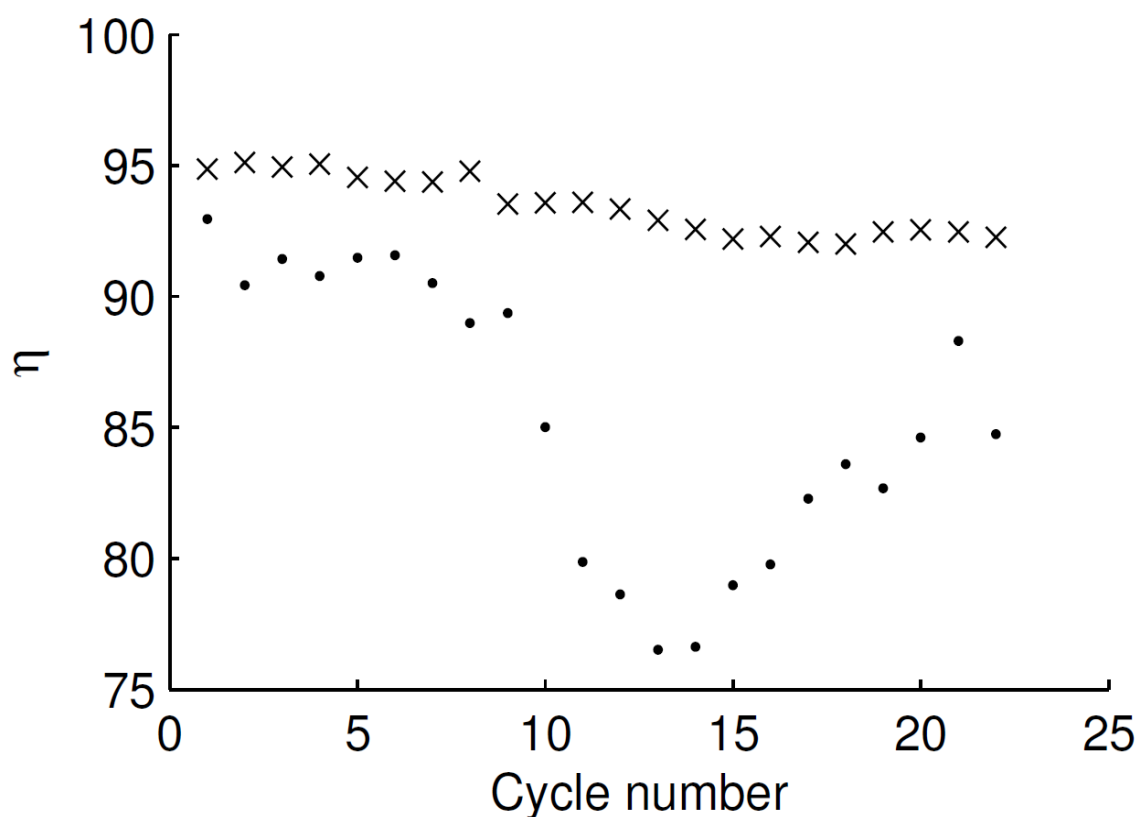


Figure 6.4. Coulombic (●) and Voltage(x) efficiency of the deposition and stripping process occurring at the RDE surface.

The open circuit potential (OCV) measured between the copper reference electrode and GC working electrode after stripping is 34 ± 10 mV and indicates incomplete stripping of the copper deposit. This is also visibly observable; the GC electrode has a matte copper finish at the point when stripping is terminated. Efficient operation of an all-copper RFB over a wide SOC range will require improved understanding and control of the deposition and stripping process.

6.2. First evaluation of operational parameters: temperature and flow rate

Temperature and flow rate conditions are two of the main parameters affecting the performance of the battery during its operation. Hence, it is important to determine preliminary values of these variables where the battery is able to charge and discharge properly at reasonable efficiencies.

The influence of the temperature, the flow rates and the current densities in the charge and discharge overpotentials was investigated by applying the charge and discharge procedures described in section 3.3.5. As a proof of concept, electrolytes at 1M concentration of CuCl in 2M/HCl/CaCl₂ were used in these experiments. Short charge and discharge cycles of 10 minutes were performed after an initial pre-charge to reach a 50% SOC in the electrolytes, varying the flow rate, between 14 and 140 mL/min, and the current densities, from 2 to 40 mA/cm², at 40 and 60°C.

The magnitude of the overpotentials on discharge at 40 and 60°C, over the mentioned range of flow rates and current densities is plotted in Figure 6.5 (A and B). These overpotentials represent the difference between the OCV of the cell before a charge/discharge step and the potential of the cell during that charge/discharge step. Also the effect of the temperature and flow rate can be observed. These two parameters directly affect the performance of the cell, since the overpotentials are notably decreased when these variables are increased during the operation of the flow battery. At a fixed temperature, the current density that can be applied in the system increases as the flow rate is higher due to an improvement in the convection inside the reactor. An increase in temperature also allowed the use of higher current densities at lower flow rates, which is important in order to minimize the power consumption of pumps. For instance, at 60 °C, overpotential values lower than 150 mV at current densities around 20 mA/cm² can be easily obtained at 35 mL/min, whereas at 40°C, the flow rate must be increased at least up to 70 mL/min to observe the same values.

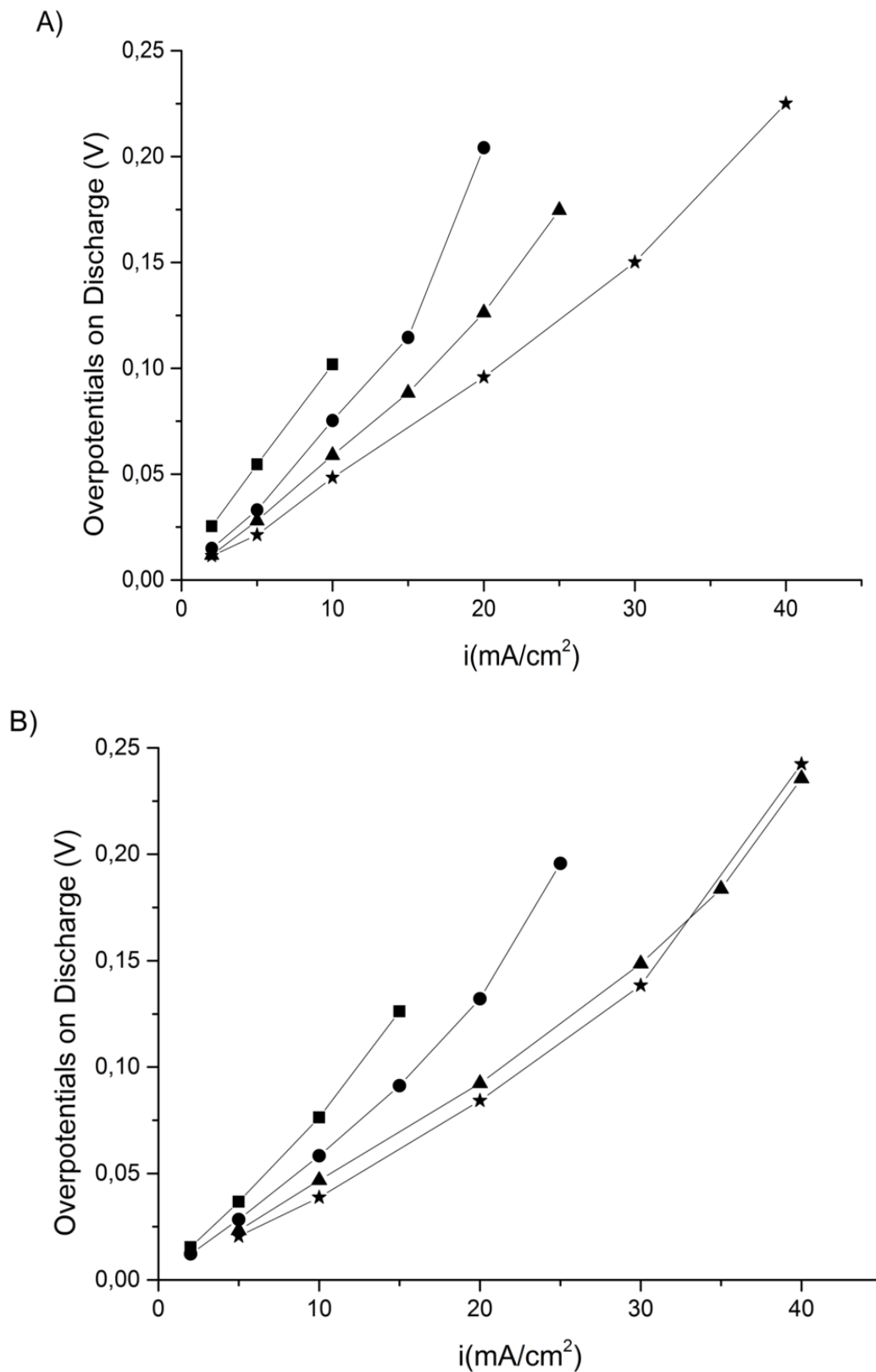
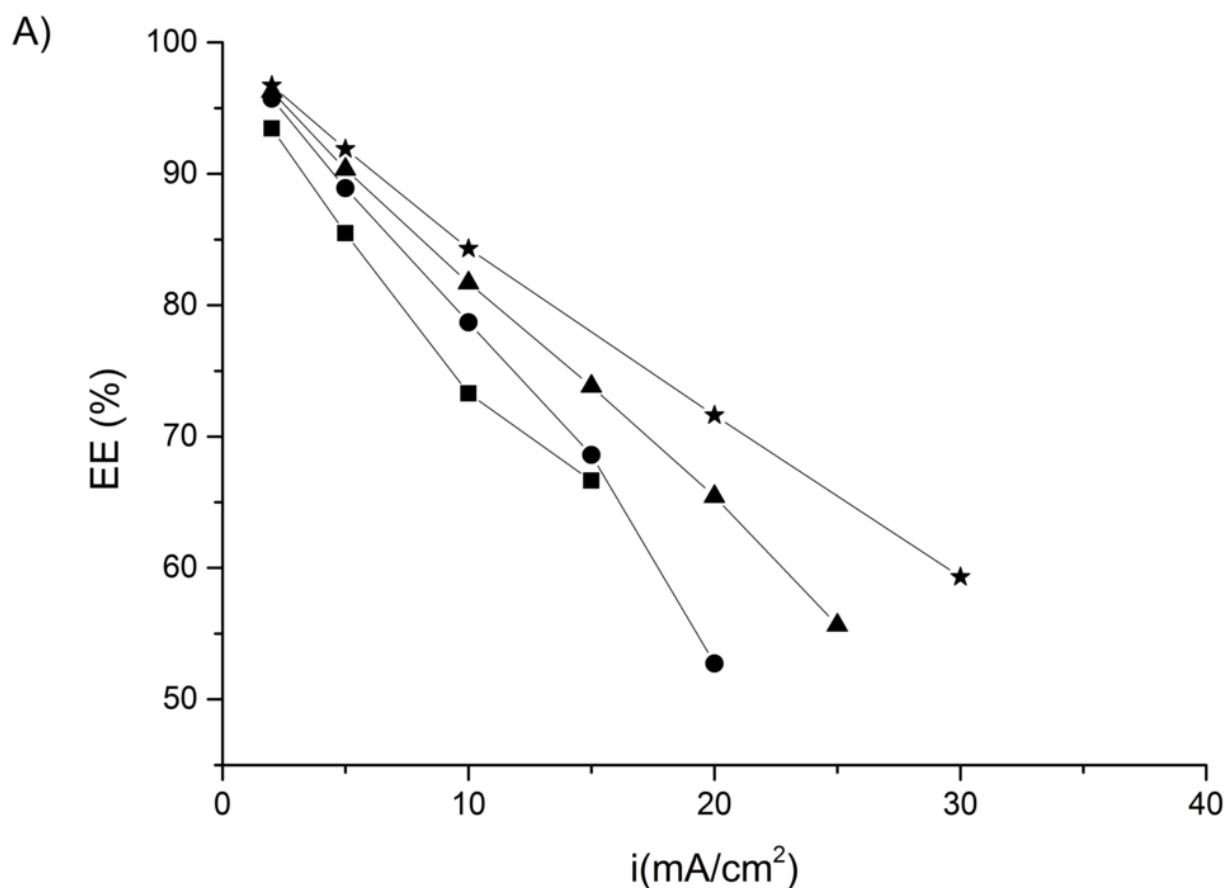


Figure 6.5. Overpotentials on discharge of the All Copper RFB; Electrodes: Graphite; Electrolyte: 1M CuCl/2 M CaCl₂/ 2M HCl; Separator: Amer-Sil S10; Flow Rate: (■) 14 mL/min; (●) 35 mL/min; (▲) 70 mL/min; (★) 140 mL/min; A) T=40°C; B) T=60°C.

The influence of the flow rate in the overpotentials seemed to be reduced as the temperature was increased. At 40°C, the variation of the overpotentials with the flow rate was found to be more pronounced than at 60°C. At 60°C, no noticeable differences in the overpotentials were observed once the flow rate was increased upon 70 mL/min. Moreover, when the system was operated at the highest flow rate tested, 140 mL/min, the overpotentials were very similar at both temperatures, 40 and 60°C. This may be indicative of mass transport limitations at the electrode surfaces, which were notably reduced when the temperature was increased at a fixed flow rate, or when the flow rate was increased at a fixed temperature.

The overall energy efficiencies (EE) displayed in Figure 6.6 are close to 100% at low current densities of 2 mA/cm² and independent of the magnitude of the flow rate.



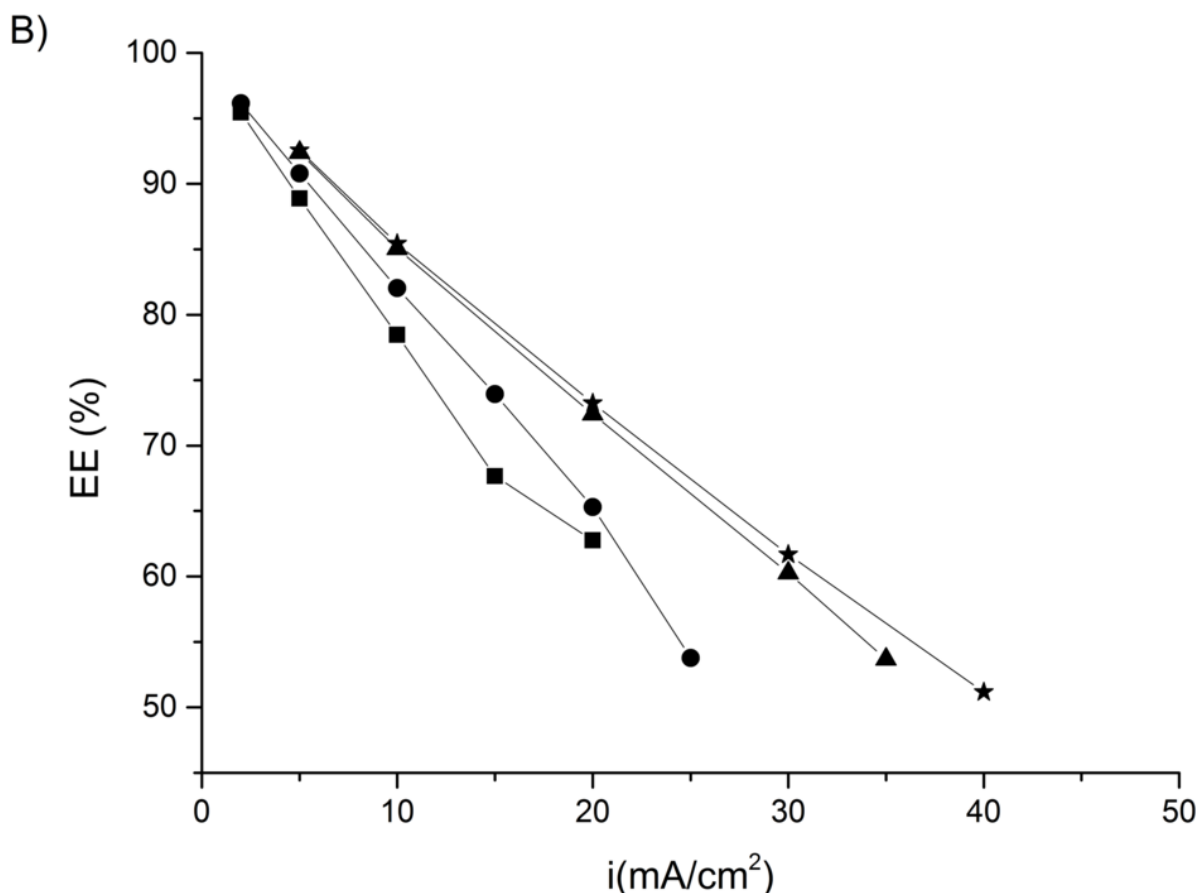


Figure 6.6. Influence of temperature and flow rate on the Energy Efficiencies of the All Copper RFB; Electrodes: Graphite; Electrolyte: 1M CuCl/2 M CaCl₂/ 2M HCl; Separator: Amer-Sil S10; Flow Rate: (■) 14 mL/min; (●) 35 mL/min; (▲) 70 mL/min; (★) 140 mL/min; A) T=40C; B) T=60C.

However, the EE considerably diminished with a ten-fold increase in the current density, indicating the operational limits of the current configuration of the all-copper RFB. Similarly to previous results, the EE can be considerably improved by increasing the temperature and the flow rate conditions.

In the present experimental conditions, the current density was limited up to 10 mA/cm², using a flow rate of 70 mL/min at 40°C, in order to observe values of EE around 80%, which is the current EE of the VRB and the Zn/Br systems [11].

However, when the temperature was increased up to 60°C, the flow rate could be limited at 35 mL/min reaching EE higher than 80%, in accordance with the trend observed in the overpotential values showed in Figure 6.5.

By contrast, if the battery was operated at the highest flow rate (140 mL/min), the effect of the temperature was lower and the EE values observed at 40 and 60°C were very similar. These results indicated again the relation between these two variables and their effect on the concentration losses, which could be reduced by increasing either the temperature and/or the flow rate.

The value of these parameters, temperature and flow rate, should be further optimized for each current density, in order to enhance high values of efficiency and minimize the overall energy consumption of the system, which includes the control of temperature and the requirements of the pumps.

6.3. Effect of temperature on cycling stability tests

Preliminary charge and discharge experiments at constant current were also carried out to study the stability and the degradation of the system over more than 20 cycles at different temperatures (40 and 60°C). The flow rate was high enough to ensure good convection of species within the cell compartments (35 mL/min), according to the previous results showed in section 6.2.

The volume of the electrolytes was 25 mL in each tank and the concentration of copper was 1M in 2M CaCl₂/2M HCl, thus, the total capacity of the system was around 0.7 Ah. The current density on charge/discharge was 10 mA/cm² and the duration of each charge cycle was 1 h, thus the SOC was varied approximately by 14% in each cycle. The electrolytes were initially discharged (0% SOC); therefore, in the first cycle, no effective discharge could be observed due to the low SOC of the electrolytes.

The VE of the system at 1M concentration of copper species was around 70% at 40 °C and slightly higher at 60 °C, where 80% can be achieved, due to the lower overpotentials observed at 60°C in section 6.2, as can be extracted from Table 6.1:

Table 6.1. Cell potentials on charge (E_C), on discharge (E_D), open circuit voltage (OCV) and voltage efficiency (VE) of the all-copper RFB at 40 and 60°C; $i=10$ mA/cm²; Flow Rate 35 mL/min.

Temperature (°C)	E_C (V)	OCV (V)	E_D (V)	VE (%)
40	0.58	0.52	0.42	72
60	0.60	0.54	0.48	80

Although the all-copper system showed higher values of EE at 20 mA/cm² as the temperature was increased in section 6.2, in the cycling stability test at 60°C, the CE dropped to 48% in the third cycle, indicating a rapid capacity loss of the system, as can be observed in Table 6.2.

Table 6.2. Coulombic (CE), Voltage (VE) and Energy (EE) efficiencies observed in the cycling stability test of the all-copper RFB using Amersil S10 as separator and graphite electrodes; temperature= 60°C.

Cycle number	CE	VE	EE
1	26.7	69.0	18.39
2	78.3	76.7	60.06
3	48.3	78.0	37.7
4	46.7	78.3	36.6
5	50.0	80.0	40.0
6	25.0	81.7	20.4

After the 7th cycle, the system failed. The CE and therefore, the EE were dramatically affected by the increase in temperature throughout the cycling stability tests, possibly due to the cracking of the PVC separator between the gaskets, which allowed the crossover of electrolytes. The separator appeared to lose some mechanical strength at 60°C, which might be attributed to the instability of PVC materials at that temperature. An improved reactor design and fibre reinforced gasket materials may reduce the stress on the separator and prevent failure. The area of separator in contact with the electrolytes was not affected during the experiments, as can be observed in Figure 6.7.



Figure 6.7. Picture of the Amersil Special 10 separator used in a cycling experiment of the All Copper RFB at 60°C.

However, at 40°C the performance of the battery was stable over more than 20 cycles showing CE and EE values around 80% and 60% respectively, as can be observed in Figure 6.8.

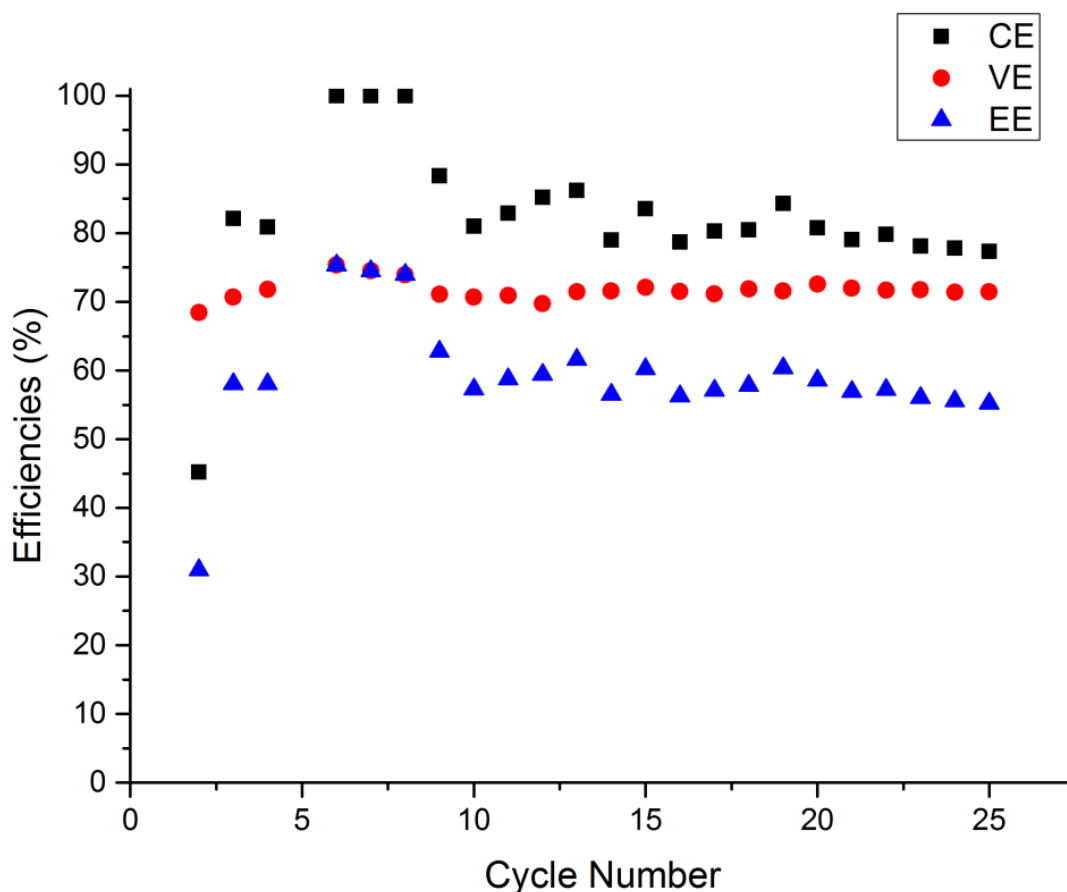


Figure 6.8. Coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of the all-copper RFB at 40°C; Electrodes: Graphite; Electrolyte: 1M CuCl/2 M CaCl₂/ 2M HCl; Separator: Amer-Sil S10; Flow Rate: 35 mL/min.

Considering the operational parameters applied in the experiment, these results were in good agreement with the expected performance of the all-copper battery extracted from the results presented in section 6.2. The open circuit voltage (OCV) of the system at 40°C, which was initially around 10 mV, evolved as shown in Figure 6.9, and finally it was stabilized at 0.524 V from the 10th cycle on.

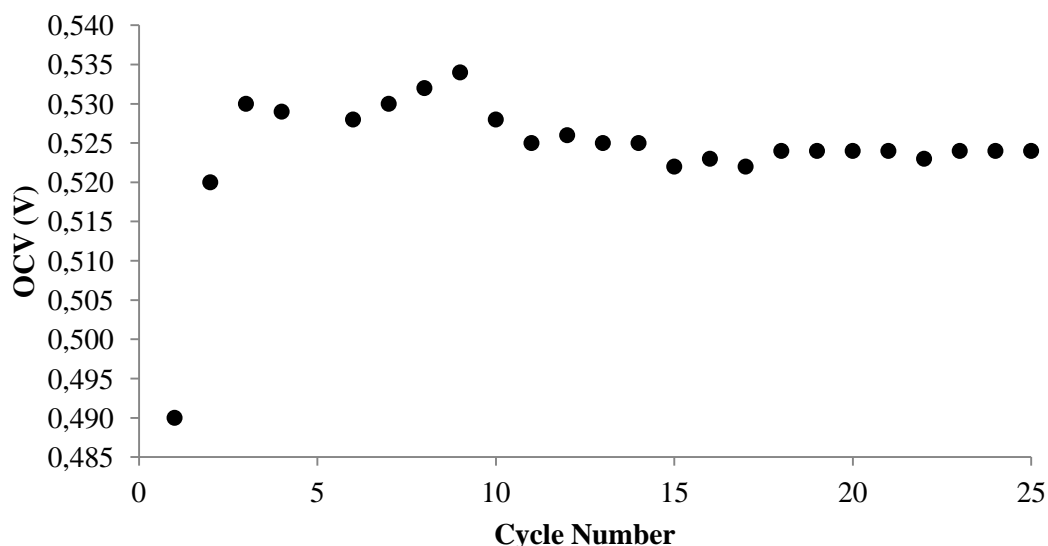


Figure 6.9. Open circuit voltage (OCV) after each charge step of the all-copper RFB at 40°C; using Amersil S10 as separator. Cycles 1st to 25th.

In the first cycle, the OCV was lower than 0.5 V, and therefore; the CE observed was around 5% in that cycle. In the second cycle, the CE increased up to 45% (Figure 6.8). At 60°C, the observed behavior was very similar, although the CE in the first cycle was considerably higher; around 27%, and close to 80% in the second one, according to the results presented in Table 7.2. At 60°C, the initial OCV was 20 mV and around 0.53 after the first charge step. This probably indicates that the electrodeposited copper layer at the negative electrode surface was formed during these two initial charge steps, considering the sharp increase in the OCV observed before and after the first charge.

At higher temperatures, the formation of the copper deposit seemed to be faster, considering the OCV and the CE values observed in the initial charge and discharge cycle of the all-copper RFB at 40 and 60°C. In general, lower temperatures lead to slower nucleation and crystal growth mechanisms during the electrodeposition processes whereas, at higher temperatures, the growth of crystals is faster and consequently, their size is bigger. The increase in temperature favors the formation of less compact deposits, which are easily redissolved during the discharge step.

Thus, the operating temperature not only affected the electrochemical performance of the reactions within the cell and the stability of the separators, but also the structure and morphology of the copper deposits formed on the negative electrode surface. As shown in Figures 6.10.A) and B), the grains are smaller at 40°C and their shape is not evident since they tend to form aggregates. The size of these aggregates is around 100 microns, or even higher (Figure 6.10.C). At 60°C, the copper deposits were less compact although they presented a well-defined pentagonal geometry. The size of the grains ranged from 50-100 microns approximately, according to the SEM picture in Figure 6.10.D.

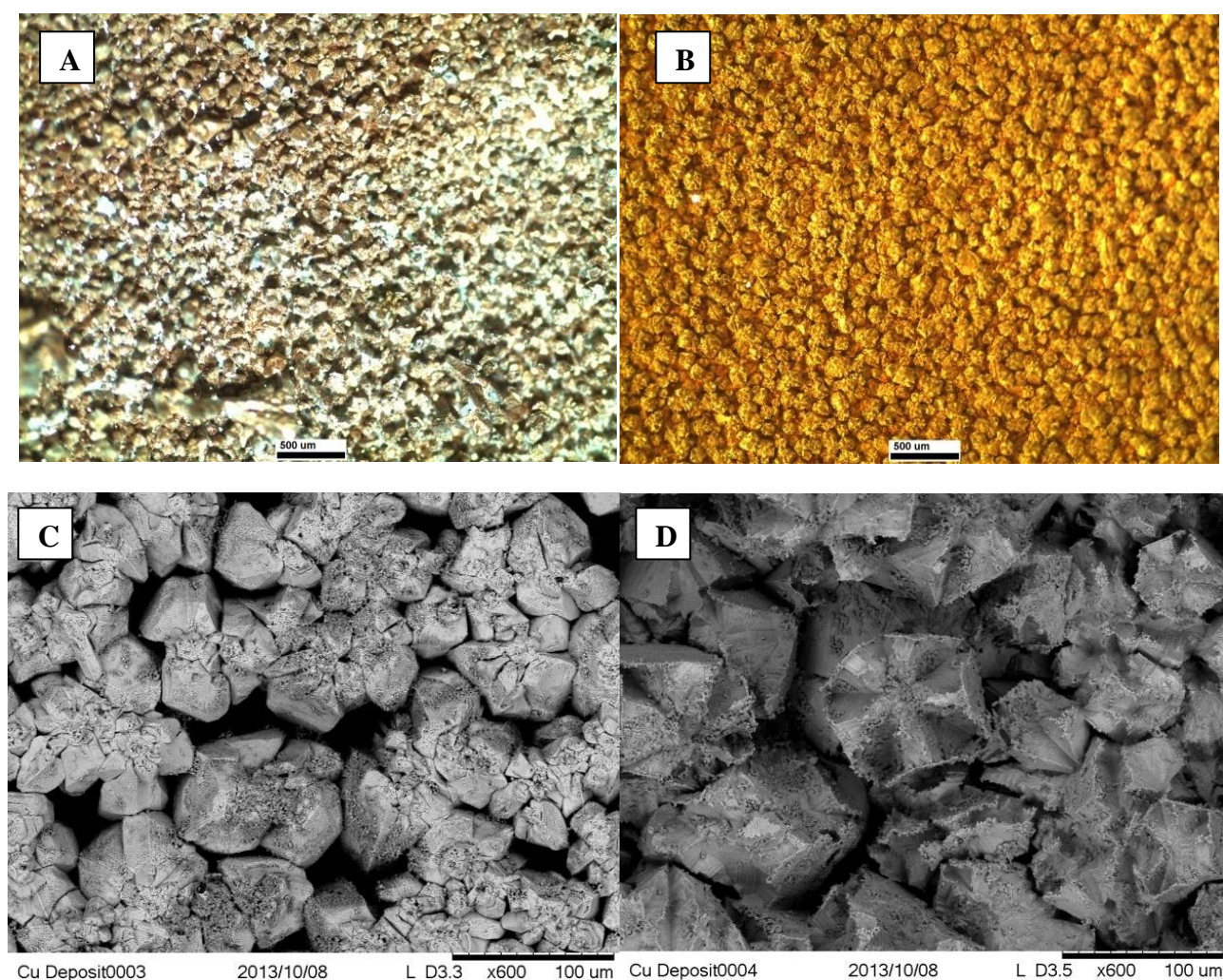


Figure 6.10. Optical Microscope images (x30); A) T= 40°C; B) T= 60°C and SEM (x600) images of copper deposits formed on graphite electrodes; C) T= 40°C; D) T= 60°C ; $i=10 \text{ mA/cm}^2$.

Therefore, the resulting deposits are more compact and homogeneous at 40°C, indicating a slower crystal growth mechanism, as it was discussed previously. Nonetheless, the overpotentials on charge/discharge were found to be lower at 60°C, according to the results presented in section 6.2, where the decrease in the observed overpotentials was attributed to an improvement in the mass transport processes, which seemed to reduce the concentration overpotentials. However, the decrease in the overpotentials could be also attributed to the bigger size of the crystals formed at 60°C, which may provide a higher active surface for the redox reaction, decreasing the activation overpotential within the system. It is also possible that part of the improvement in the overpotential values may be due to an increase in the conductivity of these deposits in contact with the negative electrolyte.

Although the formation of bigger crystals presents some advantages, the operating temperature should be controlled in order to avoid the dendritic growth of the deposits, which could damage the separator within the cell. No evidence of dendrite formation could be observed in the copper deposits during the cycling stability tests of the all-copper RFB at 40 and 60°C performed in this section.

6.4. First evaluation of electrode materials

One of the strategies to increase the current densities than could be applied in this system is the electrode design and architecture. In these experiments, the negative graphite electrode was replaced by a Stainless Steel (A 316) foil and a Titanium foil (>99.6 % purity, Goodfellow) without any pre-treatment. Then, the surface area remained 10 cm^2 . The electrolytes were 25 mL of 3M CuCl/4M HCl/4 M CaCl₂ at 40°C in each tank. The cycling started at an initial SOC of around 0% at constant current of 20 mA/cm^2 , as in the cycling stability tests discussed in the previous section 6.3. The CE increased due to an improvement of the electrodeposition and stripping processes over metallic surfaces, as can be observed in Figure 6.11.

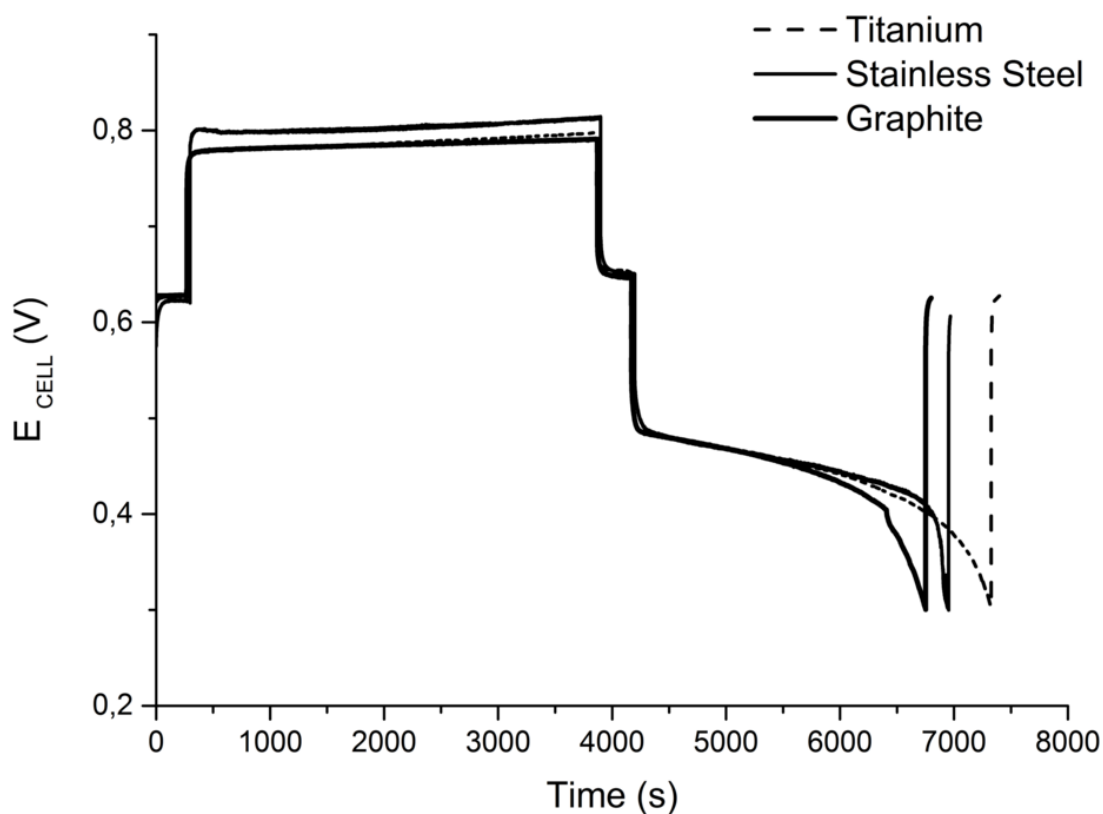


Figure 6.11. Comparison of Charge/Discharge cycles of the all-copper RFB at $[\text{Cu}]=3\text{M}$; $[\text{CaCl}_2]=4\text{M}$; $[\text{HCl}]=4\text{M}$; $T=40^\circ\text{C}$; $i=20 \text{ mA/cm}^2$; $\text{FR}=35 \text{ mL/min}$.

The charge profiles were very stable in all the cases. However a slight overpotential in charge was observed when stainless steel was used as the negative electrode. This effect could be attributed to parasitic corrosion processes, mainly in the contacts, which was minimized on graphite and titanium electrodes.

In Table 6.3, the CE, VE and EE of the three systems were calculated from average values of potential and duration of the charge and discharge cycles and they were compared under the same experimental conditions of temperature, flow rate and current density. The CE clearly improved when metallic electrodes were used, as mentioned before. However, the VE was quite similar in all cases and hence, the overall EE was improved with metallic electrodes, due to the higher values of CE.

Table 6.3. Comparison of Coulombic (CE), Voltage (VE) and Energy (EE) efficiencies of the all-copper RFB using different negative electrodes. The current density was $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ and the temperature was 40°C .

System (T= 40°C)	$i(\text{mA/cm}^2)$	CE (%)	VE (%)	EE (%)
3M Graph-Graph	20	70	60	42
3M Graph-SS	20	88	57	47
3M Graph-Ti	20	90	58	50

Therefore, the employment of metallic substrates seemed to be favorable for the copper electrodeposition process, especially when chemically resistant metals such as titanium were used. However, the performance of ordinary stainless steel was very close to that exhibited by titanium electrodes, although corrosion problems could be anticipated in the presence of highly concentrated chloride media. The efficiencies over more than 40 charge and discharge cycles of the all-copper RFB at 3M concentration of copper species using stainless steel as negative electrode are displayed in Figure 6.12.

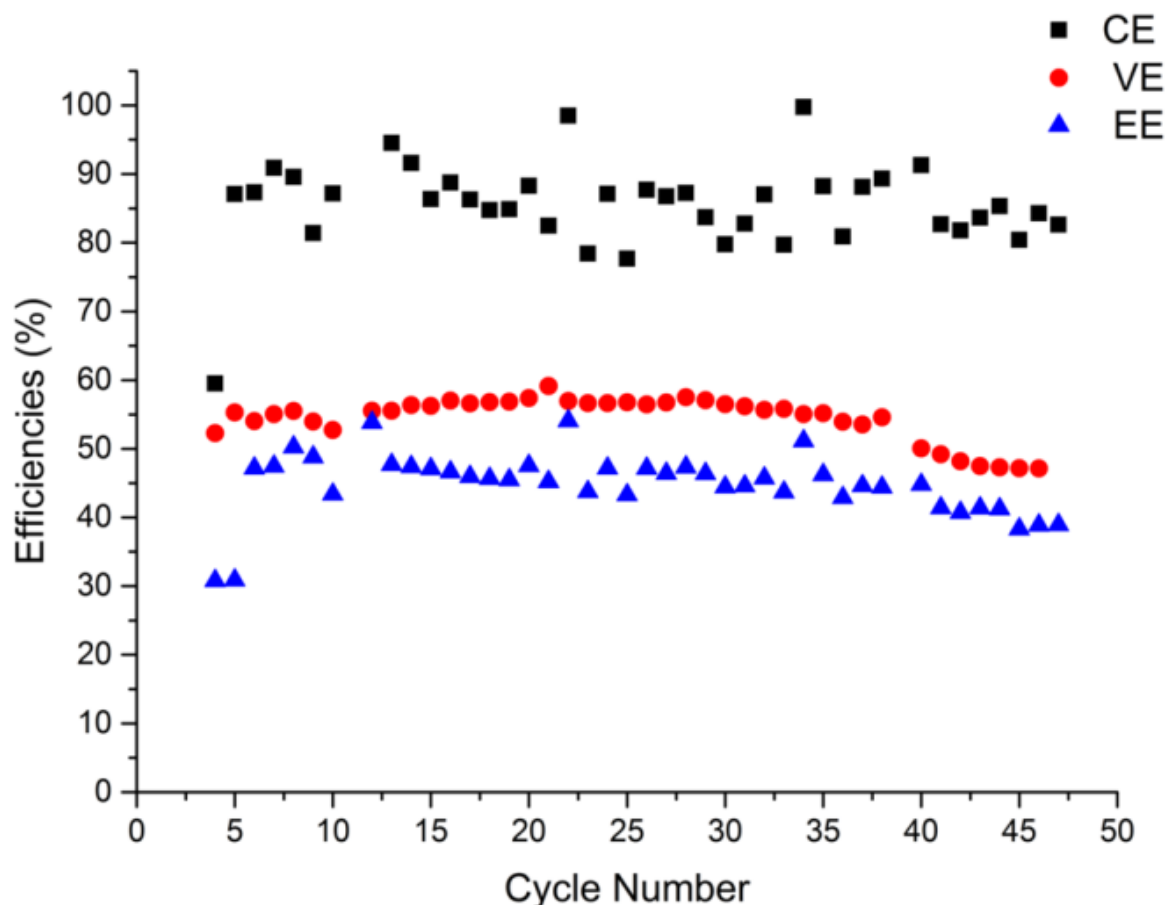


Figure 6.12. Cycling stability test of the all-copper RFB with Stainless Steel negative electrodes; [Cu]=3M; [CaCl₂]=4M; [HCl]=4M; T=40°C; i=20 mA/cm²; FR=35 mL/min.

At 20 mA/cm², the efficiencies are quite stable over almost 50 cycles and then start to decrease to values of 83% CE, 47% VE and 40% EE. The low efficiencies are not only attributable to inefficiencies in the chemistry of the system over the long cycling process. As it was shown in section 6.2, the efficiencies of the all-copper system could be improved if higher temperatures and flow rates are employed.

However, in this study these variables were fixed at moderate values of 35 mL/min and 40°C in order to maintain the stability of the different components of the process such as, pumps, tubes and especially, the separators. Hence, the expected EE values were limited up to 50% in the present experimental conditions. Also, the simple design of the reactor, which was not optimized for its application in this particular process

and the observable crossover through the separator, certainly limited the efficiencies than could be achieved at 20 mA/cm^2 . The large electrode separation of 8 mm resulted in significant Ohmic losses, which will account for three quarters of the overpotential observed at current densities typically used in RFBs. Microscope and SEM images of the deposit of copper formed on the surface of the stainless steel electrode after the experiment are shown in Figure 6.13.

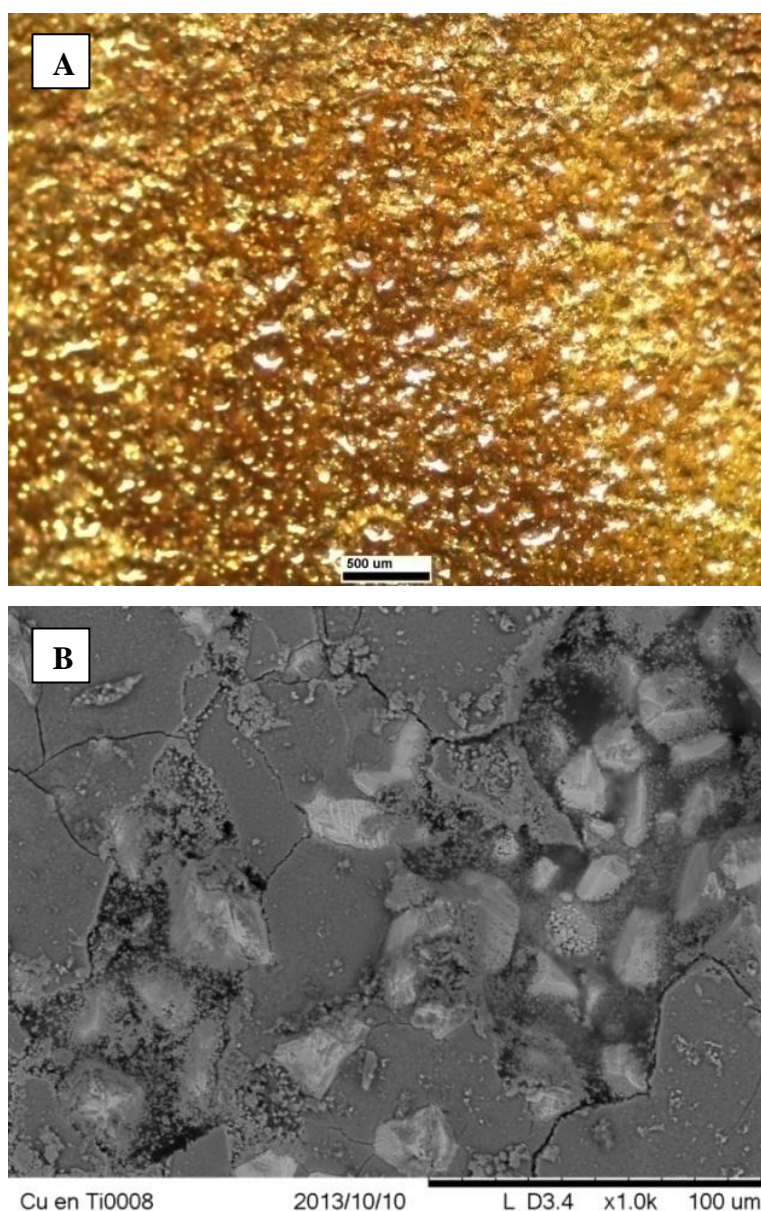
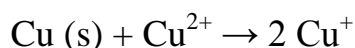


Figure 6.13. A) Optical Microscope (X30) images and B) SEM (X1000) images of the copper deposit formed on the surface of stainless steel negative electrode after the cycling stability test; $i=20 \text{ mA/cm}^2$; $T=40^\circ\text{C}$.

The grains were significantly smaller (10- 20 microns) than the ones formed on the surface of graphite electrodes and the layer was much more compact. The structure and geometry of the grains were well defined. The morphology of copper deposits directly affects the electrochemical activity [14] and more importantly, the corrosion behavior of this metal in presence of chloride ions. The grain size reduction results in improved physical and mechanical properties such as intergranular corrosion and stress corrosion cracking (SCC) [15], [16]. Therefore, the improvement in CE of the flow cell when metallic substrates were used could be also attributed to a higher stability of the copper deposits due to their structure and smaller grain sizes.

Furthermore, a compact layer of salt could be clearly observed on the surface of the copper deposit after rinsing the electrodes with abundant deionized water. The presence of CuCl precipitate was confirmed by EDX analysis, in accordance to the voltammetric responses discussed previously, indicating that the stripping process of the copper deposits formed during charge is not as simple as the electrodeposition and combines various steps, involving CuCl intermediates in the mechanism. However, it could be possible as well that the CuCl layer was formed due to the adsorption of some molecules of the electrolytes in the deposits, which could be oxidized to Cu(II) in presence of air and then reduced to CuCl (s) through the copper comproportionation reaction shown in Equation 6.3:



Equation 6.3

6.5. Economic and technological potential of the all-copper system

As it was found in previous sections, the cell potential observed in the all-copper system is low compared to RFB chemistries typically used, such as the well-known all-vanadium (VRB) or Zn/Br systems [11]. However, the high concentrations of electroactive species that can be achieved in aqueous media make the all-copper system equally attractive in terms of energy density, energy efficiency and cost per Wh stored, as it will be discussed in this section.

Further development of the cell design and the improvement of the system materials and components would increase the efficiencies observed in this present study and probably allow the use of current densities higher than 20 mA/cm^2 , in the range of the operating current densities of the mentioned commercial systems. In Table 6.4, the specifications of the all-copper system are indicated, considering the results observed in this work and also in a more optimistic scenario, where the current density and the EE could be increased up to 40 mA/cm^2 and 80% respectively.

Table 6.4. Specifications of the all-copper RFB proposed in this work; using 3M concentration of copper in 4M HCl/CaCl₂ supporting electrolyte. In the first column, currently achieved values are listed; in the second column, optimistic values after the development of the system are indicated.

Parameter	Units	Units
Current density	200 A/m^2	400 A/m^2
Voltage	0.6 V	0.6 V
Power density	120 W/m^2	240 W/m^2
Capacity	40.2 Ah/L	40.2 Ah/L
Energy Efficiency	70 %	80 %
Energy density	16.9 Wh/L	19.3 Wh/L
Electrolyte density	1.6 kg/L	1.6 kg/L
Specific Energy	10.6 Wh/Kg	12.1 Wh/Kg

Although the cell potential of the all-copper system is over the half of the potential of the VRB system, the employment of higher concentrations of electroactive species (3M) is possible and then, the energy density values are close to 20 Wh/L, which are in the range for these kind of flow batteries. Due to the relatively small cell potential, the redox processes shown in equations 6.1 and 6.2 are both favored over the chlorine and hydrogen evolution processes, therefore no gas evolution is likely within this system. This is an important simplification and both eliminates the need for electrolyte balancing mechanisms and safely allows deeper cycling over the entire SOC.

Due to the use of the three oxidation states of copper, the preparation of electrolytes was also trivial. In the discharged state the electrolytes in both half-cells are identical, and these can be prepared by simply reacting an electrolyte containing any ratio of Cu(II) to Cu(I) with Cu^0 . Additionally, cross contamination problems are minimized and in case it occurs, the electrolytes can be easily regenerated using the same single-step comproportionation reaction (Equation 6.3). Cross-contamination problems through the nanoporous separators were not completely avoided; however this problem may be considerably minimized by optimizing the pore size and separator thickness, allowing improved values of CE and VE.

Table 6.5. Specifications of 10 kWh/1kW of 40 cells based on the all-copper system at 3M concentration of copper in 4M HCl/CaCl₂ supporting electrolyte proposed in this work. Calculations were made considering the current results in the first column, and in the second column, considering the expected performance after the optimization of the system.

Specification	$i=20 \text{ mA/cm}^2$ (EE= 70%)	$i=40 \text{ mA/cm}^2$ (EE= 80%)
Voltage	24 V	24 V
Number of cells	40	40
Area of the stack	8.3 m ²	4.2 m ²
Area of one cell	0.20 m ²	0.10 m ²
Electrolyte volume	592 L	518 L
Copper content	113 Kg	99 Kg

The cost of the all-copper system was roughly estimated based on a small prototype of 10 kWh/1kW composed of 40 cells, providing an output voltage of 24V. The calculations were made varying the current density and the EE values, considering the results obtained in the present work and also, a more optimistic scenario where the current density and the efficiencies are improved. The increase in current density and EE of the all-copper RFB may allow the reduction of the size of the stack and the volume of the electrolytes, as can be extracted from Table 6.5.

In the all-copper system the use of simple and cheap nanoporous composite separators, which typically cost 20 to 100 times less than ion exchange membranes [17], is possible. In addition, no catalysts are required since the kinetics of the reactions are impressive on carbon materials. The elimination of the catalyst allows a substantial decrease in system cost and should result in fewer complications during the operational lifetime of the battery. Crucially, compared to the dominantly used element, vanadium, copper is abundant, less toxic and can be obtained at extremely high purity at lower cost, which is four times lower respect to vanadium.

The relatively low power density of the all-copper system is not an insurmountable problem from an economic point of view. The simplicity and the low cost of the materials employed can be expected to offset at least part of the cost of a larger stack. For example, the cost of Nafion membranes in a typical VRB is nearly the half of the system cost [17].

In the all-copper system, the cost of the separators are around 3.5%, as can be seen in Table 6.6, where the costs of the different components are summarized, considering realistic and optimistic scenarios. If the EE were increased up to 80% at 40 mA/cm² in the all-copper system, the overall cost of kWh stored would drop down to 118 Eur, which is over the half of the cost calculated for the VRB, affording to consider the all-copper system as a promising cost-effective alternative to the most widely developed RFBs.

Table 6.6. Cost of the 10 kWh/1kW all-copper system proposed in this work; using 3M copper concentration in 4M HCl/CaCl₂ supporting electrolyte. The cost is calculated based in the indicated current density and EE values.

Component cost	$i=20 \text{ mA/cm}^2$ (EE= 70%)	$i=40 \text{ mA/cm}^2$ (EE= 80%)
Separator unit cost [*]	10 Eur/m ²	10 Eur/m ²
Carbon felt unit cost [*]	77.3 Eur/m ²	77.3 Eur/m ²
Separator cost	83 Eur	42 Eur
Electrode cost	1288 Eur	644 Eur
Stack cost	1371 Eur	686 Eur
Copper unit cost	5.3 Eur/Kg	5.3 Eur/Kg
Electrolyte cost	564 Eur	494 Eur
Total	1936 Eur	1179 Eur
Total unit cost	194 Eur/kWh	118 Eur/kWh

^{*}Rough estimation based on the cost of Amersil S10 [17] and carbon felts [19].

In the present conditions, considering the results obtained in this work, the cost of the kWh stored in the all-copper RFB is lower than those displayed by the VRB and the IVB, shown in Table 6.7.

Table 6.7. Comparison of electrolyte and total costs of the VRB, IVB (1.5M total electroactive species concentration in both systems) and all-copper RFB (3M in copper) systems, considering a 10 kWh/1kW prototype of 40 cells.

RFB system	VRB	IVB
Voltage	48	40
Area of one cell (m ²)	0.05	0.06
Stack cost (40 cells)	1309	1571
Electrolyte volume (L)	518	622
Electrolyte cost (Eur)	753	454
Total cost (Eur)	2062	2025
Total unit cost (Eur/kWh)	206	203

Furthermore, no complications with the stability of the electrolytes were found over a wide range of temperature, from 5 to 70 °C. Moreover, the electrochemical response was improved as the temperature was increased while the formation of dendrites was not observed even at 60°C; thus, the upper temperature limits could be increased above 40°C-50°C, which are the temperatures where the precipitation of V(V) ions and the dendritic growth of the zinc deposits occur, in the VRB and the Zn/Br systems respectively. This would extend the temperature range of operation beyond that of the VRB and the Zn/Br systems, reducing the need for heat-exchangers and simplifying the overall process considerably.

Finally, the spent copper-chloride electrolytes, after the battery's lifetime, could be readily recycled in widespread industrial processes such as electrowinning [20], Hydrocopper® [21] or copper etching [22]. Therefore, the initial investment in the electrolyte can be easily recovered at the end of the life of the battery.

REFERENCES

- [1] L.W. Hruska, R. Savinell, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 18-25.
- [2] A. K. Manohar, K. M. Kim, E. Plichta, M. Hendrickson, S. Rawlings, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan, The Electrochemical Society, Abstract 141, 223rd, ECS Meeting (2013).
- [3] B. Kratochvil, K. R. Betty, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 851–854.
- [4] P. Peljo, D. Lloyd, N. Doan, M. Majaneva, K. Kontturi, PCCP, 16 (2014) 2831-2835.
- [5] W.W. Porterfield, J.T. Yoke, Inorganic Compounds with Unusual Properties, ACS Publications, Washington, DC, p. 104, 1976.
- [6] D. Lloyd, T. Vainikka and K. Kontturi, Electrochim. Acta, 100 (2013) 18–23.
- [7] D. Starosvetsky , O. Khaselev , M. Auinat, Y. Ein-Eli, Electrochim. Acta 51 (2006) 5660-5668.
- [8] S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, Y. Massiani, Electrochim. Acta 52 (2007) 3105-3113.
- [9] K. Shi, K. Hu, S. Wang, C. Lau, K. Shiu, Electrochim. Acta 52 (2007) 5907–5913.
- [10] H. Zhao, J. Chang, A. Boika, A. J. Bard, Anal. Chem 85 (2013) 7696-7703.
- [11] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) 55-79.
- [12] S. Kim, E. Thomsen, G. Xia, Z. Nie, J. Bao, K. Recknagle, W. Wang, V. Viswanathan, Q. Luo, X. Wei, A. Crawford, G. Coffey, G. Maupin, and V. Sprenkle, J. Power Sources, 237, 300 (2013).
- [13] G. Nikiforidis, L. Berlouis, D. Hall, D. Hodgson, Journal of Power Sources 206 (2012) 497-503.

- [14] E. Martinez-Lombardia, Y. Gonzalez-Garcia, L. Lapeire, I. De Graeve, K. Verbeken, L. Kestens, J.M.C. Mol, H. Terryn, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 89-96.
- [15] S. H. Kim, K.T. Aust, F. Gonzalez, G. Palumbo, *Plating and Surface Finishing* 91 (2004) 68-70.
- [16] W. Deng, P. Lin, Q. Li, G. Mo, *Corrosion Science* 74 (2013) 44-49.
- [17] Amersil S.A., personal communication, September 2013.
- [18] V. Viswanathan, A. Crawford, D. Stephenson, S. Kim, V. Sprenkle, *Journal of Power Sources* 247 (2014) 1040-1051.
- [19] www.ceramaterials.com/. Last accessed on 12th August 2014.
- [20] M. Lundström, K. Aromaa, O. Forsén, O. Hyvärinen, M. Barker, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 89-95.
- [21] M. Lundström, K. Aromaa, O. Forsén, *Hydrometallurgy* 95 (2009) 285-289 .
- [22] O. Cakir, *Journal of Materials Processing Technology* 175 (2006) 63-68.

7. Conclusions

The aim of the present investigation was to develop new chemistries for their potential application as electrolytes in RFB systems, regarding decreasing the manufacturing and operating costs of the currently most developed systems, such as the all-vanadium (VRB) or the Zn/Br RFB [1]. In this work, copper is presented as a promising alternative due its availability and moderate cost, which afford the use of this metal in several industrial applications (Table 1.11). Copper is produced in a highly pure form at a scale of tens of millions of tonnes per year, is less toxic and significantly cheaper than many other materials widely used in RFB systems. Moreover, the electrochemical performance of copper species observed in highly concentrated chloride media indicates that the use of copper electrolytes also holds promise for application in RFB technologies.

The cuprous ion is unstable in aqueous media [2]; however, when the chloride concentration is increased to a Cu:Cl ratio of 1:5 and above, the cuprous chloro-complexes have shown to be stable in a wide range of concentrations and temperatures. Additionally, the Cu(II)/Cu(I) redox couple shows appropriate redox performance and electrochemical reversibility in presence of high concentrations of chlorides, as a complexing agent. When the chloride concentration is increased to a Cu:Cl ratio of 1:5 and above, so that the cuprous chloro-complexes are stable, an appropriate degree in reversibility is achieved in terms of the separation in peak potentials and half- peak potentials. Although reversibility is not further improved for Cu:Cl ratios above 1:5, the different species formed at increasing chloride concentrations display an important shift in formal potentials. Due to its standard reduction potential, the Cu(II)/Cu(I) redox couple can be considered in principle as a negative electrolyte for its application in a RFB but, in the conditions studied in this work, the observed potential of this couple was shifted to much more positive values. This opens the possibility of employing copper redox couples as positive electrolytes

that approach the performance of iron electrolytes, which have been also widely touted as cheap alternatives for RFB applications [3]-[5].

The composition of the supporting electrolyte, which provides the source of chloride, the ionic strength and the pH, dramatically affects the electrochemical performance and the physical properties of the copper electrolytes. The influence of the composition of the supporting electrolyte in the physical properties, reversibility and redox potential, of the copper-chloride electrolytes has been investigated by using different sources of chlorides, such as acid and salts (HCl and CaCl_2).

The high viscosity of the copper- CaCl_2 electrolytes result in low conductivity values and affects the mass transport processes, and therefore, the degree in electrochemical reversibility of the Cu(II)/Cu(I) redox couple is considerably decreased with respect to the copper-HCl electrolytes. Nevertheless, the experimental formal potential of the Cu(II)/Cu(I) redox couple is shifted from its standard reduction potential towards more positive values to a major extent in the copper- CaCl_2 system than in the copper-HCl system. Meanwhile, the corrosion effects were notably lower when CaCl_2 is used instead of HCl.

In HCl supporting electrolytes, the viscosity is notably lower and the conductivity is higher; therefore the degree in reversibility is considerably improved, certainly at the highest concentrations of chloride tested with respect to CaCl_2 supporting electrolytes. In addition, higher peak currents and diffusion coefficients are found in this system. However, the extremely acidic pH of the copper-HCl solutions limits the use of these electrolytes, especially when relatively high temperatures ($> 40^\circ\text{C}$) are used.

The composition of the supporting electrolyte also affects the stability in solution of the copper species. Copper-HCl electrolytes have been shown to be more stable in terms of solubility over a wider range of temperature and total chloride concentration than copper- CaCl_2 electrolytes, which showed precipitation problems even at room temperature.

Furthermore, the increase in temperature is favorable for the Cu-Cl system, especially at higher concentrations in copper (2-3M), since the anodic and cathodic peaks shift towards more reversible potential values. The better degree in reversibility observed was mainly attributed to an improvement in the mass transport processes due to the decrease in the viscosity values of the electrolytes, since notably higher diffusion coefficients and conductivity values were found at higher temperatures (50-60°C), in accordance to analogous studies performed in vanadium electrolytes [6].

The combination of HCl and CaCl₂ in the supporting electrolytes seems to be a feasible strategy to optimize the electrochemical performance of the Cu(II)/Cu(I) redox couple, and also allows the increase in electroactive species concentration over a wide range of temperatures. In this work, copper-chloride solutions at 3M concentration of copper could be stabilized in a range of temperature from 5 to 70°C, whereas, in the VRB system the concentration is limited up to 2M at a maximum temperature limit of 50°C, due to the precipitation of V(V) ions [7].

As a proof of concept, the new copper electrolytes were applied in the soluble Cu/V RFB and, also in a hybrid configuration, in the aqueous all-copper RFB. In order to match the objectives described in Chapter 2, these two RFB systems were successfully built and evaluated under different experimental conditions. The cell used in the experiments was a general purpose commercial electrochemical device and not optimized for RFB experimentation. The performance data presented are therefore of a preliminary nature. However, the results obtained clearly validate the concepts of the Cu/V and the aqueous all-copper systems and establish indicative values for the operational parameters.

In the Cu/V RFB, the positive and negative electrolytes can be stabilized at 2M concentration of CuCl and VCl₃ respectively in 6M HCl solutions at room temperature and pressure. The OCV of this system is approximately 0.8V, providing energy density values of around 20 Wh/L, which are in the range of the VRB [1] and even

higher than in the Fe/V (IVB) [4] systems. However, the concentration gradients of the copper and vanadium species produce important cross-contamination problems across the separators, especially when polymeric separators (Daramic) are used, resulting in electrodeposited copper within the negative half cell and the presence of oxidized vanadium species in the positive half cell. The mixture of the electrolytes alters the potential observed in the electrodes and dramatically affects the efficiencies over cycling, leading to an unbalance in the state of charge of the electrolytes after a number of cycles. This produces important complications throughout the operation of the Cu/V RFB, and eventually could result in hydrogen or chlorine evolution if the potential is not controlled during the charging of the battery.

Nafion 117 membranes showed good voltage efficiency (VE) but the coulombic efficiency (CE) was poor due to the mentioned crossover. Anionic exchange membranes were also evaluated. Selemion AMV membranes are not well suited for this system since their chemical stability in contact with the electrolytes is poor. In the case of Fumasep FAB membranes, the CE was improved with respect to Nafion 117 since the crossover was considerably diminished, providing energy efficiency values as high as 70% in these preliminary tests. However, the high electrical resistance of these ionic exchange membranes limits the current density values that can be applied in the Cu/V system, which is around 5 mA/cm^2 when graphite electrodes are used.

Since the potential is lower and the use of expensive ionic exchange membranes is still necessary, due to the important crossover observed; the Cu/V RFB system does not allow an important cost reduction with respect to the VRB or the IVB systems [8]. Therefore the increase in the current density and efficiency values is mandatory for the further development of the Cu/V RFB.

Nonetheless, the use of the three oxidation states of copper in a hybrid all-copper RFB appears well suited to application in RFB technologies. The excellent kinetics of redox processes involving copper chloro-complexes, coupled with the high concentrations

that can be achieved in aqueous media (3M) balance the low cell potential of 0.6 V when compared to commercial systems, such as the VRB or the hybrid Zn/Br RFB, and make this system competitive from the point of view of energy density.

The system displays energy efficiency values as high as 70% at 20 mA/cm² in this initial stage of development. Since the same element is present in both half-cells, cross contamination problems are minimized and in case it occurs, the electrolytes can be easily regenerated using the same single-step comproportionation reaction reported in Equation 6.3. Cross-contamination problems through the nanoporous separators are not completely avoided at this point; however this problem may be considerably minimized by optimizing the composition, pore size and separator thickness.

The potential of the electrodeposition process of copper at the negative electrode avoids the hydrogen evolution, even at very acidic pHs. This represents a major advantage with respect to most of the hybrid flow systems, especially compared with the all-iron RFB, which requires a strict control of the pH during the operation and the use of additives [5]. Nonetheless, hydrogen evolution is not completely avoided and the all-iron system still provides low energy efficiencies.

The morphology and grain size of the deposits depend on the kinetics of the nucleation and growth mechanisms, which are faster at higher temperatures, resulting in bigger crystal sizes. In other chemistries, particularly when zinc or iron are involved, the temperature during the electrodeposition processes must be controlled in order to avoid the dendritic growth of the deposits, which could produce the damage of the membrane. For instance, this problem lacks the performance of the Zn/Br RFB, where the control of temperature and the use of additives are required for the correct operation of the battery, complicating the operation and increasing the costs [1]. In the all-copper system, no dendritic growth is observed even at 60°C, allowing to extend the maximum temperature limit of operation of the Zn/Br system, which is around 50°C. The copper electrodeposition and stripping processes are improved in terms of

coulombic efficiency when metallic substrates are used instead of graphite, due to the different morphology of the deposits formed. However, the expected corrosion effects diminishes the efficiencies and then, they must be taken into consideration when the electrode materials are selected.

The hybrid all-copper RFB represents an efficient strategy to decrease the manufacturing and operation costs of the commercial VRB and Zn/Br RFB systems. First of all, the reduction of costs comes from the substitution of the electrolytes itself, by alternative copper-chloride solutions, more abundant and less toxic than vanadium or ZnBr electrolytes. The catalysts and other additives are eliminated, since copper is highly soluble in water and showed appropriate kinetics at graphite electrodes. In addition, the low potential reduces the risk of gas evolution during charging of the battery, which should result in fewer complications during the operational lifetime of the battery. Another important cost reduction comes from the use of nanoporous composite PVC/Silica separators (Amersil) instead of ion exchange membranes, especially compared to those based on Nafion materials, which cost is between 20 and 100 times higher.

The operating temperature can be increased to 60°C, once the damage to the separator caused by mechanical stresses resulting from movement of the gasket materials during compression are eliminated. This would extend the temperature range of operation beyond that of the VRB or the ZnBr systems, eliminating the need for costly heat-exchangers. Finally, copper electrolytes can be recycled and reused at the end life of the battery in widespread industrial processes, such as electrowinning or electroless copper plating [9], allowing the partial recovery of the initial investment. The sum of all these factors allows an important reduction of the initial investment of the all-copper RFB. From a rough cost estimate, it can be concluded that the expected cost of the kWh stored is roughly the half than in the VRB system, considering the costs of the electrolytes and the stack.

Finally, it can be stated that some of the procedures developed and performed in this work represent a useful methodology which allows evaluating the potential application of new redox couples in RFB technologies and their performance in real RFB prototypes at laboratory scale.

7. Conclusiones

La finalidad de la presente investigación ha sido el desarrollo de nuevas químicas con potencial aplicación en sistemas de RFBs, tratando de reducir los elevados costes de fabricación y operación de los sistemas más desarrollados actualmente, como el todo-vanadio (VRB) o el Zn/Br [1]. En este trabajo, el cobre se presenta como una alternativa prometedora, debido a su disponibilidad y a su coste moderado (Tabla 1.11), permitiendo su empleo en numerosas aplicaciones industriales. Anualmente se producen millones de toneladas de cobre con una elevada pureza; además es menos tóxico y más barato que otros materiales empleados comúnmente en RFBs. Además, la actividad redox de las especies de cobre en medio cloruro concentrado indica la prometedora aplicación de estos electrolitos en sistemas de RFBs.

El ión cuproso es inestable en medio acuoso [2]; sin embargo, cuando se aumenta la concentración de cloruros en el medio a partir de una relación Cu:Cl de 1:5, el ión cuproso puede estabilizarse en un amplio rango de concentraciones y temperaturas. Además, el par redox Cu(II)/Cu(I) muestra un buen comportamiento redox y alta reversibilidad electroquímica en presencia de altas concentraciones de cloruro. Cuando se utilizan relaciones Cu:Cl de 1:5 y superiores, donde el ión cuproso es estable, se alcanza un buen grado de reversibilidad en términos de separación de potenciales de pico y potenciales a la mitad de la altura del pico. A pesar de que la reversibilidad no mejora al añadir mayores concentraciones de cloruro a partir de una relación Cu:Cl de 1:5, las diferentes especies complejas formadas a medida que se aumenta la cantidad de cloruros muestran un importante desplazamiento en su potencial redox. Dado su potencial de reducción estándar, el par Cu(II)/Cu(I) podría considerarse como electrolito negativo para su aplicación en RFBs, pero en las condiciones estudiadas en este trabajo, el potencial observado para este par se desplaza hacia valores mucho más positivos. Esto abre la posibilidad de utilizar pares redox de cobre como electrolitos positivos, cuyo comportamiento se aproxima al observado en

electrolitos de hierro, muy utilizados a lo largo de la historia en RFBs dado su bajo coste [3]-[5].

La composición del electrolito soporte, que proporciona la fuente de cloruro, la fuerza iónica y el pH, afecta en gran medida al comportamiento electroquímico y a las propiedades físicas de los electrolitos de cobre. La influencia de la composición del electrolito soporte en las propiedades físicas, en la reversibilidad electroquímica y en el potencial redox ha sido investigada mediante la utilización de fuentes de cloruro de distinta naturaleza, como ácido y sales (HCl y CaCl_2).

La elevada viscosidad del sistema cobre- CaCl_2 deriva en bajos valores de conductividad y afecta a los procesos de transporte de materia, por tanto, el grado de reversibilidad electroquímica del par Cu(II)/Cu(I) se reduce considerablemente respecto al observado en el sistema cobre-HCl. No obstante, el potencial redox del par se desplaza en mayor medida en el sistema cobre- CaCl_2 . Además, los efectos de corrosión son menores cuando se utiliza CaCl_2 en lugar de HCl.

En los electrolitos basados en HCl, la viscosidad es considerablemente menor y la conductividad es mayor, por tanto, el grado de reversibilidad mejora considerablemente, especialmente a las mayores concentraciones de cloruro utilizadas, con respecto al de los electrolitos basados en CaCl_2 . Además, las corrientes de pico y los coeficientes de difusión también son mayores. Sin embargo, el pH extremadamente ácido limita la aplicación de estos electrolitos, especialmente cuando se utilizan temperaturas relativamente altas ($>40^\circ\text{C}$).

La composición del electrolito soporte también afecta a la estabilidad en disolución de las especies de cobre. Los electrolitos de cobre-HCl son estables en un rango más amplio de concentración y temperatura que los electrolitos de cobre- CaCl_2 , los cuales mostraron problemas de precipitación incluso a temperatura ambiente.

Además, el aumento de la temperatura es favorable para el sistema Cu-Cl, especialmente a altas concentraciones de cobre (2-3M), debido a que los picos anódicos y catódicos se desplazan hacia valores de potencial más reversibles. La mejora observada en el grado de reversibilidad se ha atribuido a la mejora en los procesos de transporte de materia debido a la disminución en la viscosidad de los electrolitos, observándose mayores corrientes de pico y coeficientes de difusión a altas temperaturas (50-60°C), de acuerdo a estudios preliminares realizados en electrolitos de vanadio [6].

La combinación de HCl y CaCl₂ en el electrolito soporte parece ser una estrategia eficaz para la optimización de la respuesta electroquímica del par Cu(II)/Cu(I), permitiendo aumentar la concentración de especies electroactivas en un rango de temperatura más amplio. En este estudio, se han estabilizado disoluciones a 3M en cobre en un rango de temperaturas entre 5 y 70°C, mientras que en sistema VRB, la concentración de especies se limita a 2M a una temperatura máxima de operación de 50°C, debido a la precipitación de los iones de V(V) [7].

Como prueba de concepto, los electrolitos de cobre han sido aplicados en la batería soluble Cu/V y también en una configuración híbrida, la batería todo-cobre. Para cumplir los objetivos descritos en el Capítulo 2, estos sistemas se construyeron y fueron evaluados bajo distintas condiciones experimentales. La celda utilizada en estos ensayos era una celda comercial no optimizada para la experimentación con RFBs. Por tanto, los datos presentados son de naturaleza preliminar. No obstante, los resultados obtenidos claramente validan el concepto de las baterías Cu/V y todo-cobre y establecen valores indicativos de los parámetros de operación de estos sistemas.

En la batería Cu/V, los electrolitos positivo y negativo pueden estabilizarse a concentraciones de 2M en CuCl₂ y VCl₃ respectivamente en medio HCl 6M a temperatura y presión ambientales. El OCV de este sistema es aproximadamente de 0.8 V, y proporciona valores de densidad de energía en torno a 20 Wh/L, en el rango

de la que proporciona el sistema VRB [1] y algo superior al del sistema Fe/V (IVB) [4]. Sin embargo, los gradientes de concentración de cobre y vanadio producen importantes problemas relacionados con el cruce de especies a través de los distintos separadores, especialmente cuando se utilizan separadores poliméricos (Daramic), que resultan en la formación de depósitos de cobre en la semicelda negativa y en la presencia de especies de vanadio en la semicelda positiva. La mezcla de electrolitos altera el potencial observado en los electrodos y afecta drásticamente a las eficiencias a lo largo del ciclado, provocando el desbalanceo en el estado de carga de los electrolitos al cabo de cierto número de ciclos. Esto produce importantes complicaciones durante la operación de la batería Cu/V y , ocasionalmente puede derivar en la formación de cloro e hidrógeno si no se controla el potencial durante la carga de la batería.

Las membranas Nafion 117 muestran una buena eficiencia de voltaje (VE) pero la eficiencia coulombica (CE) es baja debido al mencionado cruce de electrolitos. También se evaluó el comportamiento de membranas aniónicas. Las membranas Selemion AMV no resultan apropiadas para este sistema debido a su baja resistencia química en presencia de los electrolitos de cobre y vanadio. En el caso de las membranas Fumasep FAB, la CE aumenta considerablemente con respecto al uso de Nafion 117, debido a que el cruce de electrolitos es menor, proporcionando valores de eficiencia energética del 70% en estos ensayos preliminares. Sin embargo, la elevada resistencia eléctrica de las membranas de intercambio iónico limita la densidad de corriente que puede aplicarse en el sistema Cu/V en torno a 5 mA/cm^2 cuando se utilizan electrodos de grafito.

Debido a que el potencial de celda es menor y el uso de membranas de intercambio iónico es necesario, dadas las complicaciones con el cruce de especies; el sistema Cu/V no permitiría una importante reducción de costes con respecto a los sistemas VRB o IVB [8]. Por tanto, el aumento en la densidad de corriente y la mejora en las eficiencias son dos objetivos clave para el desarrollo futuro de la batería Cu/V.

Por otro lado, el uso de los tres estados de oxidación del cobre en la batería híbrida todo-cobre parece ser una opción prometedora para su aplicación en RFBs. La excelente cinética de los procesos del cobre en medio cloruro unida a la alta solubilidad de estas especies en medio acuoso (3M) compensan el bajo potencial de 0.6 V que proporciona este sistema y hacen a este sistema atractivo en términos de densidad de energía cuando se compara con el VRB o la también híbrida Zn/Br RFB [1].

El sistema presenta eficiencias energéticas del 70% a 20 mA/cm² en esta primera etapa de desarrollo. Debido a que se utiliza el mismo elemento en ambas semiceldas, el cruce de especies se reduce y en caso de ocurrir, los electrolitos pueden ser regenerados mediante la sencilla reacción de comproporciónación del cobre, representada en la ecuación 6.3. A pesar de que la mezcla de electrolitos no se ha conseguido evitar completamente, se podría minimizar si se optimiza la composición, el tamaño de poro y el grosor de los separadores.

El potencial de la electrodeposición de cobre impide la formación de hidrógeno en el electrodo negativo, inclusive a muy bajos pHs. Esto representa una ventaja importante con respecto a la mayoría de los sistemas de flujo híbridos, especialmente frente al sistema todo-hierro, que requiere un estricto control del pH durante su operación y el uso de aditivos. A pesar de todo, la formación de hidrógeno no se ha conseguido evitar y las eficiencias de este sistema siguen siendo bajas [5].

La morfología y el tamaño de grano de los depósitos depende de la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales, la cual es más rápida a mayores temperaturas, resultando en cristales más voluminosos. En otras químicas como la del zinc o la del hierro, es necesario el uso de aditivos y la temperatura debe ser estrictamente controlada para el correcto funcionamiento de estos sistemas, complicando el proceso e incrementando los costes. En el sistema todo-cobre, no se ha observado crecimiento dendrítico incluso a 60°C, permitiendo extender la temperatura

máxima de operación del sistema Zn/Br que, al igual que en el sistema VRB, es de 50°C. Los procesos de electrodeposición y redisolución de depósitos de cobre mejoran en términos de eficiencia coulombica cuando se emplean sustratos metálicos en lugar de grafito, debido a las diferencias en la morfología de los depósitos formados. Sin embargo, los efectos de corrosión pueden afectar a la eficiencia de voltaje y, por tanto, deben ser considerados a la hora de seleccionar los materiales para los electrodos.

La batería híbrida todo-cobre representa una estrategia eficaz para disminuir los costes de fabricación y operación de los sistemas comerciales VRB y Zn/Br. En primer lugar, la reducción de costes viene dada por la sustitución de los electrolitos en sí, por electrolitos alternativos de cloruro de cobre, más abundantes y menos tóxicos que los electrolitos de vanadio o ZnBr. No es necesario el uso de aditivos ni catalizadores, ya que el cobre es muy soluble en medio acuoso y muestra una cinética apropiada sobre materiales carbonosos. Además, su bajo potencial evita el riesgo de formación de gases durante el proceso de carga, resultando en menos complicaciones operacionales durante la vida útil del dispositivo. Otra reducción de costes importante viene de la utilización de separadores poliméricos nanoporosos de PVC/Sílice en lugar de membranas de intercambio iónico, especialmente cuando se compara con el uso de Nafion, cuyo coste es entre 20 y 100 veces mayor.

La temperatura de operación se puede extender hasta los 60°C, una vez se eliminan los problemas asociados a la estabilidad del separador al ser sometido a compresión a esta temperatura. Esto extendería el rango de operación del sistema todo-cobre por encima del de los sistemas VRB y Zn/Br, eliminando la necesidad de instalar costosos intercambiadores de calor. Finalmente, los electrolitos de cobre pueden ser reciclados y reutilizados al término de su vida útil, mediante su aplicación en procesos industriales como el electrorrefino de cobre [9], permitiendo la recuperación de parte de la inversión inicial. La suma de todos estos factores permite una importante reducción de la inversión en el sistema todo-cobre. A partir de una estimación de costes a grandes rasgos, se puede decir que el coste del kWh almacenado en el sistema

todo-cobre es aproximadamente la mitad que en el sistema VRB, considerando el coste del reactor y de los electrolitos.

Finalmente, se puede decir que algunos de los procedimientos desarrollados y aplicados en este trabajo representan una metodología útil para el estudio y evaluación de la potencial aplicación de nuevos pares redox en tecnologías de RFB y de su comportamiento en prototipos reales a escala de laboratorio.

REFERENCES

- [1] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) 55-79.
- [2] F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, Química Analítica Cualitativa, 18th ed., Thomson, Madrid, 2003, pp 483-485.
- [3] M. Bartolozzi, J. Power Sources 27 (1989) 219-234.
- [4] W. Wang, L. Li, Z. Nie, B. Chen, Q. Luo, Y. Shao, X. Wei, F. Chen, G. Xia, Z. Yang, J. Power Sources 216 (2012) 99-103.
- [5] L.W. Hruska, R. Savinell, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 18-25.
- [6] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources 189 (2009) 1212-1219.
- [7] S. Kim, E. Thomsen, G. Xia, Z. Nie, J. Bao, K. Recknagle, W. Wang, V. Viswanathan, Q. Luo, X. Wei, A. Crawford, G. Coffey, G. Maupin, and V. Sprenkle, J. Power Sources, 237, 300 (2013).
- [8] V. Viswanathan, A. Crawford, D. Stephenson, S. Kim, V. Sprenkle, Journal of Power Sources 247 (2014) 1040-1051.
- [9] M. Lundström, K. Aromaa, O. Forsén, Hydrometallurgy 95 (2009) 285-289.

8. Trabajo y recomendaciones futuras

En este apartado se comentan los retos que han quedado pendientes de resolución durante la realización de la presente investigación así como algunas recomendaciones que permitirían abordarlos en el futuro. Además se plantean nuevos objetivos para continuar con el desarrollo y optimización de los sistemas de baterías de flujo basados en electrolitos de cobre propuestos en este trabajo, Cu/V y todo-cobre. A continuación, se enumeran algunas de las cuestiones pendientes en relación a la mejora y la caracterización de los presentes electrolitos de cobre:

✓ *Caracterización fundamental de la cinética de reacción y de la reversibilidad, y su relación con la composición de los electrolitos:*

En primer lugar es necesario continuar trabajando en la caracterización de electrolitos de cobre y de sus propiedades físicas y electroquímicas. La aplicación de técnicas como el electrodo de disco rotatorio (RDE) o la cronoamperometría (CA) permitirían establecer con precisión la reversibilidad de los procesos redox así como determinar distintos parámetros cinéticos, como k^0 , α , o los coeficientes de difusión (D_O , D_R) de forma más precisa.

Una caracterización más detallada proporcionaría mayor precisión a la hora de optimizar la composición de los electrolitos y ayudaría a entender con mayor claridad la influencia de parámetros como la viscosidad o la conductividad en el comportamiento electroquímico de los mismos, permitiendo establecer una relación directa entre la respuesta electroquímica y la composición, a medida que se varían las condiciones experimentales.

✓ ***Aumento de la densidad de energía de los sistemas basados en electrolitos de cobre:***

La densidad de energía en una batería de flujo depende fundamentalmente de la concentración de especies en disolución y del potencial redox de los pares empleados. Dadas las excelentes propiedades químicas del cobre para formar multitud de equilibrios de complejación, sería interesante el estudio de otros sistemas basados en cobre utilizando contraiones distintos al cloruro como agentes complejantes; como sulfatos, iones amonio u otros haluros en medio acuoso.

Del mismo modo que sucede con el vanadio, para el cual se utilizan distintos complejantes como sulfatos, cloruros o bromuros para aumentar su solubilidad, las especies de cobre podrían presentar un mejor comportamiento en cuanto a estabilidad de las disoluciones cuando se aumenta la concentración de cobre en las mismas, e incluso se podría desplazar su potencial redox hacia valores más favorables, de forma que sea posible aumentar la densidad de energía de los sistemas de RFBs basados en estos electrolitos. Asimismo sería interesante el estudio del comportamiento de mezclas de estos complejantes y su influencia en las propiedades físicas y electroquímicas de las disoluciones.

✓ ***Optimización de las técnicas analíticas para la determinación de la composición de los electrolitos de cobre:***

En este punto sería conveniente llevar a cabo la optimización de técnicas de análisis como la espectroscopía UV-Vis-NIR, con el objetivo de poder identificar y cuantificar de forma más precisa las distintas especies complejas presentes en los electrolitos de cobre, tanto en el sistema Cu-Cl-H₂O como en otros. La integración de la espectroscopía en los ensayos con RFBs permitiría realizar un seguimiento exhaustivo del cambio en la composición de los electrolitos durante la operación de la batería y detectar posibles anomalías en el

sistema. Una vez optimizada, esta técnica puede proporcionar valiosa información cuantitativa acerca del estado de carga de la batería y, a partir de ahí, de la eficiencia coulombica de los procesos de carga y descarga.

✓ ***Estudio detallado de la reacción de electrodeposición a partir de electrolitos basados en cloro-complejos de cobre para su aplicación en la batería híbrida todo-cobre:***

Es muy importante estudiar el crecimiento de los depósitos de cobre sobre diferentes sustratos en más profundidad, identificando la influencia de variables como la temperatura, la velocidad del electrolito, la densidad de corriente o la composición del electrolito. La estructura y morfología de los depósitos de cobre determina en gran medida la eficiencia coulombica (CE) y de voltaje (VE) que puede proporcionar el sistema todo-cobre; por tanto, conocer y controlar los mecanismos de crecimiento y redisolución de los cristales durante los procesos de carga y descarga es una de las cuestiones clave para el desarrollo de este sistema.

En cuanto a la optimización de los sistemas de baterías de flujo propuestos en esta Tesis, Cu/V y todo-cobre, existen varias estrategias que podrían adoptarse para la mejora de sus prestaciones, aparte de las ya comentadas en relación con los electrolitos que utilizan. A continuación se enumeran algunos de los retos pendientes y las indicaciones más relevantes a considerar para lograr su consecución:

✓ ***Incremento de la densidad de potencia de los distintos sistemas de RFBs basados en electrolitos de cobre:***

Como se ha visto en los Capítulos 5 y 6, la densidad de potencia que proporciona un sistema viene determinada por la densidad de corriente aplicada

en el mismo y el potencial de celda. La densidad de potencia determina a su vez el área electródica o área de celda necesaria para cumplir con los requerimientos de potencia del dispositivo que se desee construir. Dado que el potencial que proporcionan los sistemas de RFBs basados en cobre no es muy elevado, es necesario poder trabajar con densidades de corriente altas ($> 40 \text{ mA/cm}^2$) de forma que se pueda reducir el área de celda, con el consecuente ahorro de materiales.

Este aspecto es especialmente relevante en el sistema Cu/V, dado que requiere del uso de membranas de intercambio iónico, cuyo coste es muy elevado, para reducir la magnitud de la mezcla de electrolitos en el interior del reactor de flujo. El estudio de la respuesta electroquímica de los electrolitos de cobre sobre fieltros de carbón y otros materiales similares, así como la aplicación de diferentes pretratamientos, sería interesante a fin de obtener mayores áreas disponibles para la reacción y poder aumentar la densidad de corriente que puede ser aplicada en estos sistemas.

✓ *Evaluación y optimización del comportamiento de distintos separadores poliméricos:*

Tal como se ha observado durante la caracterización del sistema todo-cobre en el capítulo 6, el empleo de separadores micro y nanoporosos basados en polímeros resistentes a la corrosión como el polipropileno (PP), el cloruro de polivinilo (PVC), el polifluoruro de vinilideno (PVDF) o el teflón (PTFE) son una opción prometedora para la sustitución de las carísimas membranas de intercambio iónico en RFBs, permitiendo la simplificación del proceso y una importante reducción de costes. La utilización de separadores de bajo coste permitiría diseñar reactores o ‘stacks’ de mayor potencia, dado que la adición de un mayor número de celdas en el mismo no supondría un aumento importante de los costes de fabricación. La optimización del grosor del separador, que

determina su resistencia eléctrica, y de otras propiedades como la porosidad o el tamaño de poro en estos materiales compuestos permitiría aumentar su selectividad por exclusión de tamaño hacia ciertas especies, reduciendo la mezcla de electrolitos en el interior del reactor y mejorando la eficiencia global del proceso.

✓ ***Determinación de la magnitud del crossover a través de los distintos separadores:***

Una cuestión importantísima para el futuro desarrollo de las RFBs propuestas, y en especial, para el sistema Cu/V, es la determinación de la magnitud de la mezcla de electrolitos a través de los distintos separadores cuando se varían parámetros como el caudal o la temperatura de operación. Esta es una cuestión clave para poder continuar con el desarrollo de estas baterías, dado que limita en gran medida las eficiencias que pueden conseguirse, tal como se ha discutido en el Capítulo 5.

En el caso de la batería Cu/V, el cruce de especies puede ser determinado fácilmente mediante análisis elemental por espectroscopía de plasma inducido (ICP, por sus siglas en inglés) dado que se utilizan elementos diferentes en cada una de las semiceldas. Sin embargo, en el sistema todo-cobre únicamente se utilizan electrolitos de cobre, por tanto dicha determinación sería imposible con ésta técnica.

Una opción es la aplicación de la espectroscopía UV-Vis-NIR, que permitiría cuantificar de forma precisa la concentración de especies de cobre tanto en el electrolito positivo como en el negativo del sistema todo-cobre, aunque sería necesaria la elaboración de patrones y la obtención de rectas de calibrado para cada electrolito en particular. No obstante es posible desarrollar técnicas experimentales mucho más sencillas para la determinación del cruce de especies

de cobre. Por ejemplo, pueden utilizarse técnicas polarográficas o amperométricas, de forma que puedan relacionarse cambios en el potencial o la corriente registrada entre dos electrodos, separados por una membrana o separador, con la concentración de distintas especies de cobre. Esta es una técnica sencilla que no requeriría de equipos específicos, más que un potenciostato y una celda de dos cuerpos apropiada para la realización de las medidas.

✓ ***Optimización del diseño de celda:***

Por un lado es necesario optimizar las condiciones fluidodinámicas de los electrolitos cuando atraviesan el reactor para reducir las pérdidas de carga y las necesidades de bombeo. Pero por otro lado, es de vital importancia desarrollar un diseño de celda que permita minimizar las pérdidas Óhmicas entre electrodos, en función de las distintas configuraciones de RFB propuestas. Para ello la distancia entre electrodos debe reducirse al máximo y el diseño de los distribuidores de flujo debe evitar que se produzcan corrientes de fuga, asegurando el flujo homogéneo de electrolito por toda la superficie del electrodo. Otro factor importante es la mejora en el diseño de las conexiones en los electrodos, ya que también constituyen una importante fuente de pérdidas por sobrepotencial. Debe investigarse la mejora en las soldaduras y conectores, así la utilización de distintas pinturas conductoras que además sirvan para proteger las conexiones frente a la corrosión.

✓ ***Optimización de las variables de operación:***

Como se ha observado en el Capítulo 6, la temperatura o el caudal de electrolito tienen una gran influencia en los sobrepotenciales de carga y descarga y, por tanto, en las eficiencias que pueden obtenerse durante la operación de una RFB. Además, mediante la optimización de estos parámetros pueden minimizarse los requerimientos de bombeo, favoreciendo el balance global de energía, e incluso

reducirse la magnitud del cruce de especies a través del separador, mediante la utilización de distintos caudales o flujos de electrolito asimétricos en una y otra semicelda.

✓ ***Aplicación de distintos test para el ciclado de RFBs y determinación exhaustiva de sus prestaciones:***

Además de los distintos ensayos de carga y descarga realizados en el presente estudio, es necesario desarrollar otro tipo de experimentos para definir, además de las eficiencias de las distintas baterías y las variables que les afectan, otras características como el rango de estado de carga en que pueden utilizarse los electrolitos o la capacidad específica de cada sistema. La realización de ciclados variando la profundidad o la velocidad de descarga puede proporcionar información muy relevante acerca del rango de densidad de energía y de potencia de las distintas configuraciones de RFB propuestas en este trabajo, y permitiría realizar una estimación de costes más precisa en función de las prestaciones de cada sistema.

Por último, se plantean algunas tareas futuras para el escalado y diseño de prototipos basados en los sistemas de RFBs estudiados:

✓ ***Diseño y ensayo de stacks:***

Una vez comprendido el funcionamiento de cada uno de los sistemas en una única celda sería necesario el diseño y ensamblaje de un conjunto de celdas o ‘stack’ de reacción, de forma que se puedan alcanzar los requerimientos de voltaje y corriente de aplicaciones reales. En este punto, la selección de materiales y el diseño del reactor son puntos clave para llegar a un compromiso entre prestaciones y coste de cada sistema.

✓ ***Desarrollo de estrategias de control y gestión eficientes que permitan la operación óptima de cada batería en todo momento:***

Es necesario la integración de controladores e indicadores de proceso como sondas de temperatura, indicadores de nivel en los tanques, caudalímetros o medidores de presión en distintos puntos de la batería. Además es importante poder analizar otras variables como el pH o el potencial redox de los electrolitos, dado que pueden ser indicadores de anomalías durante la operación de la misma. La integración de dichas estrategias de control en una interfaz gráfica tipo LabView, por ejemplo, es una opción sencilla y fiable para el control y manejo de baterías de flujo.

✓ ***Escalado e integración de RFBs en la red::***

Por último sería interesante trabajar en el escalado de estos sistemas para su integración en aplicaciones de red, como las redes de generación distribuida descritas en el apartado 1.3 de esta memoria. Para ello sería necesaria la aplicación de software de simulación y modelización que permitan estudiar la distribución de flujo y de densidad de corriente sobre la superficie de los electrodos cuando se aumentan considerablemente las dimensiones de los prototipos.

List of Publications

- I. The effect of chloride ion complexation on reversibility and redox potential of the Cu(II)/Cu(I) couple for use in redox flow batteries.

Journal of Power Sources 224 (2013) 278-284.

- II. Description and performance of a novel aqueous all-copper redox flow battery.

Journal of Power Sources 268 (2014) 121-128.